



**Eduardo Marques e Efeito da lixiviação pela água da chuva sobre a
Silva Rocha de Oliveira composição da biomassa de arbustos recolhidos na
floresta na região Litoral-Centro**



**Eduardo Marques e Efeito da lixiviação pela água da chuva sobre a
Silva Rocha de Oliveira composição da biomassa de arbustos recolhidos na
floresta na região Litoral-Centro**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre de 2º Ciclo em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Dr. José de Jesus Figueiredo da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação da Dra. Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Profa. Dra. Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. José de Jesus Figueiredo da Silva

professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Profa. Dra. Ana Paula Duarte Gomes

professora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. António Dinis Ferreira

equiparado a professor adjunto no Departamento de Ciências Exactas e do Ambiente da Escola Superior Agrária de Coimbra

agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Figueiredo da Silva, orientador desta tese, pela disponibilidade, ensinamentos e na ajuda que prestou durante o trabalho de campo, laboratório e elaboração do relatório.

À Profa. Dra. Ana Paula Gomes, orientadora desta tese, pela sua disponibilidade durante o decorrer deste trabalho e partilha do conhecimento científico na área da compostagem.

Ao Prof. Dr. Luís António da Cruz Tarelho, pela ajuda na montagem experimental, partilha de conhecimento e auxílio durante o trabalho experimental

À Eng^a Lurdes e Manuela do Departamento de Ambiente e Ordenamento pela ajuda no decorrer do trabalho laboratorial.

Ao Prof. Dr. José Maria da Fonte Ferreira, do Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, por disponibilizar o seu equipamento utilizado na trituração da biomassa, e ao bolsheiro Hugo Fernandes, pelo auxílio fornecido.

À Profa Dra. Etelvina Maria de Almeida Paula Ferreira do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro, pela disponibilização da sua tese de doutoramento e bibliografia relacionada com fisiologia vegetal.

À equipa do Herbário da Universidade de Aveiro, pela ajuda na identificação de espécies vegetais incluídas neste estudo.

À Joana Almeida e Rita Marques, pela sua amizade, pelo bom ambiente criado no laboratório e por diversas ajudas prestadas.

À Margres, em especial ao Engº Luís Lousada, por permitirem a disponibilização do tempo necessário à escrita desta tese

À Joana Vilela e Mariana Pinheiro, pela sua amizade e ajuda fornecida em trabalhos de campo

À Carla Gama, pela sua amizade, encorajamento e disponibilidade na ajuda para o processamento informático do trabalho escrito.

À Filipa Gomes, pelo seu apoio e auxílio na preparação desta tese.

À Adriana Oliveira, minha irmã e bióloga, pela ajuda prestada na procura das melhores técnicas de ecologia para caracterização do local de estudo.

Aos meus pais, Maria e Carlos, pela compreensão, apoio e encorajamento que sempre me deram.

palavras-chave

Biocombustível, lixiviação de biomassa, floresta, matos, tojo, ulex, nutrientes, composição elementar.

resumo

A biomassa florestal é um recurso com enormes potencialidades enquanto fonte energética renovável, alternativa ao uso de combustíveis fósseis.

A floresta portuguesa encontra-se repleta de espécies arbustivas como consequência da sua má gestão. O tojo, e em particular as espécies *Ulex europaeus* e *Ulex micranthus*, apresentam uma densidade de biomassa significativa da região Litoral-Centro, que permite considerar o seu aproveitamento energético.

Este trabalho pretende caracterizar o teor em elementos voláteis e nutrientes destas espécies, em paralelo com a avaliação do efeito da lixiviação pela água da chuva, em condições controladas, sobre a composição da biomassa com vista à produção de um biocombustível.

Ao longo da realização deste trabalho, foi possível verificar a mobilidade de alguns elementos causada pela precipitação, o que permite reduzir os impactos ambientais associados ao aproveitamento deste tipo de vegetação como combustível. Verificou-se que é possível remover da biomassa quantidades consideráveis de elementos, como o potássio (84 %), cloreto (87 %), fósforo (45 %) e sódio (56 %), o que pode representar melhoria ao nível da optimização dos processos de combustão, na minimização da formação de compostos corrosivos e de gases nocivos ou tóxicos, resultantes da utilização de biomassa como combustível.

Para tal, foi necessário realizar pesquisa bibliográfica para definição de métodos e protocolos que permitissem o desenvolver do trabalho experimental no campo e no laboratório. Estabeleceu-se o enquadramento nacional e ibérico na área da biomassa florestal e foi efectuado o levantamento das actuais técnicas de tratamento e processamento deste tipo de combustível.

Para terminar, procurou-se relacionar aspectos da fisiologia vegetal com os resultados da composição, próxima, elementar, e do teor em cloretos e metais alcalinos, obtidos para amostras de biomassa e de água lixiviante.

keywords

biofuel, biomass leaching, forest, shrubs, goarse, nutrients, elemental composition.

abstract

Forest biomass is a resource with great potential as a renewable energy source and as an alternative to the use of fossil fuels.

The Portuguese forest is crammed with shrubs species as a consequence of poor management practices. Goarse, and in particular *Ulex europaeus* and the *Ulex micranthus* species, have high biomass densities in the central-coast region, predicting it as a favourable energetic opportunity.

This work intends the characterization of the concentration of volatile elements and nutrients, in parallel with the evaluation of the effect of rainfall leaching, in controlled conditions, over the biomass composition, in its exploitation as a biofuel point of view.

During the execution of this work, it was possible to identify the mobility of some elements due to the effect of rainfall, allowing to minimize its environmental impacts, associated to the use of this type of vegetation as fuel. It was verified that it is possible to remove considerable amounts of nutrients such as potassium (84 %), chlorides (87 %), phosphorus (45 %) or sodium (56 %) from the biomass, which may represent improvements in terms of the optimization of the combustion processes, the decreased production of corrosive composites and harmful or toxic gases, as a result of its use as a biofuel.

It was necessary to carry through bibliographical research for the definition of methods and protocols that allowed the development of the experimental work in the field and in the laboratory. It was gathered information of the Portuguese and the Iberian state of the art regarding forest biomass issues, and current techniques of fuel handling and processing, as well.

To finish, aspects of the vegetal physiology were compared to the close, elemental analysis, the alkaline chlorides and metals, obtained in biomass and leaching samples.

Índice

I. Introdução.....	1
A. Objectivos e Plano de Trabalho.....	1
B. Os biocombustíveis	2
1. Processos e técnicas de tratamento de biomassa florestal para produzir biocombustíveis	4
2. Panorama ibérico da biomassa de origem florestal.....	8
3. Panorama nacional da biomassa de origem florestal.....	9
C. O Tojo	10
II. Metodologia.....	12
A. Caracterização do local de estudo	12
B. Identificação e selecção das espécies em estudo	14
C. Caracterização das dimensões e densidade de biomassa do local de estudo	14
D. Caracterização da estrutura das plantas de tojo.....	16
E. Montagem experimental para lixiviação da biomassa	17
F. Estabelecimento de um código para identificação de amostras	19
G. Caracterização de parâmetros da biomassa.....	19
1. Preparação das amostras de biomassa retiradas da pilha	19
2. Determinação do Peso seco ao ar	21
3. Redução do tamanho e homogeneização das amostras de biomassa	21
4. Determinação do Peso seco a 105°C.....	22
5. Determinação do Teor de Cinzas a 550°C nas amostras de biomassa.....	22
6. Nutrientes	22
7. Fibras – Hemiceluloses, Celulose e Lenhina	26
H. Caracterização de variáveis ambientais	26
1. Precipitação	26
I. Caracterização dos parâmetros do efeito de lixiviação na biomassa	28
1. pH	28
2. Condutividade	29
3. Amónia	29
4. Azoto Kjeldhal	30
5. Fósforo Total.....	30
6. Cloretos	30
7. Carência Química de Oxigénio.....	32
8. Determinação do teor de potássio, sódio, magnésio e cálcio.....	32
9. Recolha e preparação das amostras de lixiviado	32

III. Resultados	35
A. Caracterização da densidade de biomassa do local de estudo	35
B. Análise da precipitação pluviométrica	36
C. Resultados da caracterização de parâmetros da biomassa	39
1. Determinação do Peso seco a 105°C	40
2. Determinação do Teor de Cinzas a 550°C nas amostras de biomassa.....	41
3. Nutrientes	42
4. Fibras.....	92
D. Resultados da caracterização do lixiviado da biomassa	96
1. pH	96
2. Condutividade	97
3. Amônia	99
4. Azoto Kjeldhal	101
5. Fósforo Total.....	103
6. Cloretos	104
7. Carência Química de Oxigênio.....	106
8. Nutrientes	107
b) Sódio	110
c) Cálcio.....	112
d) Magnésio	113
IV. Conclusões	116
Bibliografia.....	120
Anexo I – Descrição de Métodos e Procedimentos.....	I
A. Caracterização de parâmetros da biomassa	I
B. Caracterização dos parâmetros do efeito de lixiviação na biomassa	VIII
Anexo II – Resultados	XVIII
A. Caracterização da densidade de biomassa do local de estudo	XVIII
B. Análise da precipitação pluviométrica	XIX
C. Resultados da caracterização de parâmetros da biomassa	XXI

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama dos processos de aproveitamento energético de biomassa.....	3
Figura 2 - Localização da área de estudo.....	12
Figura 3 – Caracterização do local de estudo (a vermelho).....	13
Figura 4 – Divisão e classificação do local de estudo em transectos.....	15
Figura 5 – Esquema da estrutura de crescimento de exemplares de a) <i>Ulex europaeus</i> – 2,50 m de altura; b) <i>Ulex europaeus</i> – 1,80 m de altura; c) <i>Ulex europaeus</i> – 1,00 m de altura; d) <i>Ulex europaeus</i> – 1,70 m de altura.....	16
Figura 6 – Representação esquemática da montagem experimental.	17
Figura 7 – Preparação do terreno para a montagem experimental	18
Figura 8 – Montagem experimental concluída.....	19
Figura 9 – Distribuição dos diâmetros dos caules das plantas que compõem a pilha.	20
Figura 10 – Representação gráfica das séries de dados de precipitação diária, no intervalo de tempo em que decorreu a realização deste trabalho.	38
Figura 11 – Dados de precipitação acumulados no intervalo de tempo em que decorreu a realização do estudo de lixiviação.	38
Figura 12 – Comparação dos registos de precipitação com a humidade nas fracções verdes e castanhas da biomassa amostrada.	40
Figura 13 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de cloretos solúveis.	43
Figura 14 – Teor de cloretos solúveis na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.	44
Figura 15 – Teor de cloretos solúveis na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.	45
Figura 16 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de potássio solúvel.	46
Figura 17 – Teor de potássio solúvel na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.	47
Figura 18 – Teor de potássio solúvel na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.	48
Figura 19 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de sódio solúvel.	49
Figura 20 – Teor de sódio solúvel na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.	50
Figura 21 – Teor de sódio solúvel na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.	51
Figura 22 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de potássio.....	52

Figura 23 – Teor de potássio na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.	53
Figura 24 – Teor de potássio na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.	54
Figura 25 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de sódio.	55
Figura 26 – Teor de sódio na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.	56
Figura 27 – Teor de sódio na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.	57
Figura 28 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de cálcio.	58
Figura 29 – Teor de cálcio na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.	59
Figura 30 – Teor de cálcio na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.	60
Figura 31 – Regressão polinomial de 2º grau para os padrões usados na determinação do teor de magnésio.	61
Figura 32 – Teor de magnésio na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.	62
Figura 33 – Teor de magnésio na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.	63
Figura 34 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).	64
Figura 35 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).	65
Figura 36 – Teor de fósforo nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	65
Figura 37 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).	66
Figura 38 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).	66
Figura 39 – Teor de silício na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).	68
Figura 40 – Teor de silício na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).	68
Figura 41 – Teor de silício nas fracções verdes e castanhas das amostras de biomassa (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	68
Figura 42 – Teor de silício na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).	69

Figura 43 – Teor de silício na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).....	69
Figura 44 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).....	71
Figura 45 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).....	71
Figura 46 – Teor de ferro nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	71
Figura 47 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).....	72
Figura 48 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).....	72
Figura 49 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).....	74
Figura 50 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).....	74
Figura 51 – Teor de manganês nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.....	74
Figura 52 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).....	75
Figura 53 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).....	75
Figura 54 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).....	77
Figura 55 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).....	77
Figura 56 – Teor de cobre nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	77
Figura 57 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).....	78
Figura 58 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).....	79
Figura 59 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).....	80
Figura 60 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).....	81
Figura 61 – Teor de zinco nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	81

Figura 62 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).....	82
Figura 63 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).....	82
Figura 64 – Teor de cobalto na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).....	84
Figura 65 – Teor de cobalto na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).....	84
Figura 66 – Teor de cobalto nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	84
Figura 67 – Teor de vanádio na biomassa lixiviada de <i>Ulex micranthus</i> com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).....	86
Figura 68 – Teor de vanádio na biomassa lixiviada de <i>Ulex europaeus</i> com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).....	86
Figura 69 – Teor de vanádio nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	86
Figura 70 – Teor da globalidade de nutrientes analisados a partir da digestão da biomassa em meio ácido.....	87
Figura 71 – Teor de azoto nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca a 45 °C), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	88
Figura 72 – Teor de carbono nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca a 45 °C), com representação sob a forma de caixas de bigodes.	89
Figura 73 – Teor de hidrogénio nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca a 45 °C), com representação sob a forma de caixas de bigodes.....	90
Figura 74 – Resultados globais da análise elementar.	91
Figura 75 – Representação do teor de hemicelulose sob a forma de caixas de bigodes: a) Distinção entre fracção verde e castanha da totalidade das mostras de biomassa; b) Distinção por diâmetro do caule da totalidade dos exemplares amostrados.	93
Figura 76 – Representação do teor de lenhina sob a forma de caixas de bigodes: a) Distinção entre fracção verde e castanha da totalidade das mostras de biomassa; b) Distinção por diâmetro do caule da totalidade dos exemplares amostrados.....	94
Figura 77 – Representação do teor de celulose sob a forma de caixas de bigodes: a) Distinção entre fracção verde e castanha da totalidade das mostras de biomassa; b) Distinção por diâmetro do caule da totalidade dos exemplares amostrados.....	95
Figura 78 – Representação gráfica dos resultados de pH nas amostras de lixiviado e precipitação.	97
Figura 79 – Representação gráfica dos resultados de condutividade nas amostras de lixiviado e precipitação.....	98

Figura 80 – Representação gráfica das concentrações de amónia determinadas pelo método fluorimétrico nas amostras de lixiviado e precipitação.	99
Figura 81 – Comparação gráfica das concentrações de amónia no lixiviados, obtidas a partir do método fluorimétrico e com eléctrodo selectivo.	100
Figura 82 – Representação gráfica das concentrações de azoto orgânico nas amostras de lixiviado, determinadas pelo método Kjeldahl.	102
Figura 83 – Representação gráfica das concentrações de fósforo total nas amostras de lixiviado.	104
Figura 84 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação do teor de cloretos nas amostras de lixiviado e precipitação.	105
Figura 85 – Representação gráfica das concentrações de fósforo total nas amostras de lixiviado e precipitação.	106
Figura 86 – Representação gráfica do teor de CQO nas amostras de lixiviado e precipitação. ...	107
Figura 87 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de lixiviado e precipitação.	108
Figura 88 – Representação gráfica das concentrações de potássio nas amostras de lixiviado e precipitação.	109
Figura 89 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de lixiviado e precipitação, para o comprimento de onda de 766,5 nm.	110
Figura 90 – Representação gráfica das concentrações de sódio nas amostras de lixiviado e precipitação.	111
Figura 91 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviado e precipitação, para o comprimento de onda de 422,7 nm.	112
Figura 92 – Representação gráfica das concentrações de cálcio nas amostras de lixiviado e precipitação.	113
Figura 93 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de lixiviado e precipitação, para o comprimento de onda de 285,2 nm.	114
Figura 94 – Representação gráfica das concentrações de magnésio nas amostras de lixiviado e precipitação.	115

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resumo das condições de armazenamento das amostras, para os diferentes parâmetros analisados.	34
Tabela 2: Resumo dos dados recolhidos na amostragem ao longo de transectos, com o respectivo cálculo da densidade de biomassa.	35
Tabela 3: Factores de correlação para cada estação meteorológica.	37
Tabela 4: Dados do eléctrodo de ião cloreto para os padrões utilizados.	42
Tabela 5: Dados usados na determinação do teor de cloretos solúveis em amostras de biomassa lixiviada.	44
Tabela 6: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de potássio solúvel, para um comprimento de onda de 766,5 nm.	46
Tabela 7: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação do teor de potássio solúvel em amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 766,5 nm.	47
Tabela 8: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de sódio solúvel, para um comprimento de onda de 589 nm.	49
Tabela 9: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação do teor de sódio solúvel em amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 589 nm.	50
Tabela 10: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de potássio, para um comprimento de onda de 766,5 nm.	52
Tabela 11: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação do teor de potássio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 766,5 nm.	53
Tabela 12: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de sódio, para um comprimento de onda de 589 nm.	55
Tabela 13: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação do teor de sódio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 589 nm.	56
Tabela 14: Dados da espectrofotometria de absorção atómica para os padrões de cálcio, para um comprimento de onda de 422,7 nm.	58
Tabela 15: Dados da espectrofotometria de absorção atómica, usados na determinação do teor de cálcio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 422,7 nm.	59
Tabela 16: Dados da espectrofotometria de absorção atómica para os padrões de magnésio, para um comprimento de onda de 285,2 nm.	61

Tabela 17: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação do teor de magnésio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 285,2 nm.	62
Tabela 18: Dados relativos ao teor de fósforo, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	64
Tabela 19: Dados relativos ao teor de silício, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	67
Tabela 20: Dados relativos ao teor de ferro, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	70
Tabela 21: Dados relativos ao teor de manganês, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	73
Tabela 22: Dados relativos ao teor de cobre, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	76
Tabela 23: Dados relativos ao teor de zinco, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	80
Tabela 24: Dados relativos ao teor de cobalto, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	83
Tabela 25: Dados relativos ao teor de vanádio, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.	85
Tabela 26: Dados relativos à determinação de fibras nas amostras de biomassa.	92
Tabela 27: Resultados de pH para amostras de lixiviado e precipitação.	96
Tabela 28: Resultados da condutividade para amostras de lixiviado e precipitação.	98
Tabela 29: Resultados da concentração de amónia nas amostras de lixiviado e precipitação.	99
Tabela 30: Leituras do potencial eléctrico dos padrões de amónia digeridos, para determinação do azoto orgânico.	101
Tabela 31: Regressão logarítmica dos dados relativos aos padrões de amónia, utilizados na determinação do azoto orgânico nas amostras de lixiviado e precipitação.	101
Tabela 32: Dados relativos à determinação da concentração de azoto orgânico nas amostras de lixiviado e precipitação.	102
Tabela 33: Resultados da espectrofotometria para os padrões de fósforo, para um comprimento de onda de 880 nm).	103
Tabela 34: Regressão linear dos dados relativos aos padrões de fósforo total.	103
Tabela 35: Dados relativos à determinação da concentração de fósforo total nas amostras de lixiviado e precipitação.	104
Tabela 36: Leitura do potencial eléctrico dos padrões de cloretos.	105
Tabela 37: Dados usados na determinação do teor de cloretos nas amostras de lixiviados e precipitação.	105
Tabela 38: Dados relativos ao CQO das amostras de lixiviado e precipitação.	107

Tabela 39: Dados da espectrofotometria de emissão atômica para os padrões de potássio, para o comprimento de onda de 766,5 nm.	108
Tabela 40: Dados relativos à concentração de potássio nas amostras de lixiviado e precipitação para o comprimento de onda de 766,5 nm.....	109
Tabela 41: Dados da espectrofotometria de emissão atômica para os padrões de sódio para o comprimento de onda de 589,0 nm.	110
Tabela 42: Dados relativos à concentração de sódio nas amostras de lixiviado e precipitação ...	111
Tabela 43: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de cálcio, para o comprimento de onda de 422,7 nm.	112
Tabela 44: Dados relativos à concentração de cálcio nas amostras de lixiviado e precipitação ..	113
Tabela 45: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de magnésio, para o comprimento de onda de 285,2 nm.	114
Tabela 46: Dados relativos à concentração de magnésio nas amostras de lixiviado e precipitação	114
Tabela 47: Volumes extraídos da solução stock de NH_4Cl para a preparação dos padrões.	X
Tabela 48: Exemplares representativos de cada espécie na amostragem dos transectos.	XVIII
Tabela 49: Distribuição dos diâmetros dos exemplares constituintes da pilha.....	XVIII
Tabela 50: Dados utilizados na determinação dos factores de correlação para cada estação meteorológica.	XIX
Tabela 51: Dados utilizados na determinação do teor de humidade parcial e total das amostras de biomassa.	XX
Tabela 52: Dados utilizados na determinação do teor de cinzas das amostras de biomassa.	XXI
Tabela 53: Dados utilizados na determinação do teor de fibras das amostras de biomassa.	XXII
Tabela 54: Quantidade de amostra pesada para extracção em meio aquoso a 120°C, no autoclave, para determinação elementos solúveis.	XXIII
Tabela 55: Quantidade de amostra pesada para extracção em meio ácido para determinação dos elementos totais extractíveis.	XXIV
Tabela 56: Quantidade de amostra pesada para extracção em meio ácido para determinação dos elementos totais extractíveis.	XXV

Lista de Símbolos

- CEN/TS – Comité Europeu de Normalização/Especificação Técnica (European Committee for Standardization/Technical Specification)
- MADRP – Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- GEE – Gases com efeito de Estufa.
- SM – Standard Methods for the examination of water and Wastewater.
- EPA- Agência de Protecção Ambiental dos E.U.A.
- INAG – Instituto Nacional da Água I.P.
- PTFE – Politetrafluoretileno.
- btq – base tal e qual.
- bsar – base seca ao ar.
- bs45 – base seca a 45°C.
- bs – base seca a 105 °C.
- CQO – carência química de oxigénio.

I. INTRODUÇÃO

Os actuais níveis de consumo energético à escala mundial impõem a procura de novas estratégias e políticas, para que, de forma sustentável, se procure uma solução que permita a criação de um cenário tecnológico que dê resposta aos requisitos globais de oferta e procura de energia, num futuro que se antevê cada vez mais próximo.

A racionalização de consumos, o aumento de eficiência energética e a utilização de fontes renováveis surgem como objectivos que terão de ser atingidos a curto prazo, não necessariamente por revoluções tecnológicas, mas por adopção de medidas que possibilitem a sua viabilidade.

A utilização de fontes de energia hídrica, eólica, solar e até mesmo geotérmica e das ondas, tem vindo a ser difundida, ainda que muito aquém das necessidades, e a biomassa aparece como uma oportunidade que a curto e médio prazo, poderá contribuir significativamente para o aumento de produção energética de origem renovável, com particular interesse no nosso país.

No seu livro branco, a Comissão Europeia estabeleceu um aumento das cotas de energias renováveis de 6% em 1995 para 12%, referente ao consumo total de energia até ao ano de 2010. A maior subida está prognosticada para a biomassa, esperando-se um aumento de 3,3 para 8,5%, apresentando-se como um mercado atractivo e considerada por muitos como a energia renovável da próxima década.

A. Objectivos e Plano de Trabalho

É elevada a representatividade que certas espécies de arbustos, típicos de zonas de floresta, e de outras áreas não cultivadas, que ocorrem na faixa litoral de Portugal, constituindo um recurso que pode e deve ser recolhido, trazendo vantagens, quer ao nível da sua valorização, quer pela redução do risco de incêndios que estas podem potenciar.

Este trabalho surge no sentido de alargar o conhecimento relativamente a questões técnicas e ambientais, relacionadas com a utilização do tojo e que têm impedido o desenvolvimento de uma actividade sustentável da sua exploração. Os seus objectivos são:

- Caracterizar a biomassa de arbustos recolhidos numa área de floresta, relativamente ao teor em elementos voláteis e nutrientes.
- Avaliar o efeito da lixiviação pela água da chuva, em condições controladas, sobre a composição da biomassa.
- Caracterizar a qualidade da água resultante da lixiviação.

- Contribuir para definir um processo de tratamento da biomassa de arbustos recolhidos na floresta que minimize o impacto ambiental da recolha e processamento para produção de um combustível sólido.

Neste trabalho começar-se-á por apresentar o levantamento de aspectos bibliográficos que permitem estabelecer o actual estado da arte no que se refere às correntes técnicas de aproveitamento de biomassa, bem como o seu enquadramento no panorama nacional e ibérico.

No capítulo da metodologia, é apresentado o trabalho que foi realizado no estudo dos efeitos da lixiviação pela água da chuva sobre a composição de algumas espécies de mato, e para o qual foi necessário a definição de protocolos, que permitiram a realização do trabalho experimental no campo e laboratório.

O capítulo de resultados foi dividido na secção relativa à biomassa e na secção relativa à água lixiviante, em que são apresentados os respectivos resultados.

Para terminar, retiraram-se as conclusões desta tese, procurando-se o relacionamento entre os parâmetros analisados nas espécies arbustivas abordadas neste estudo, e os impactos ambientais da utilização desta técnica de tratamento de biomassa.

As principais etapas deste trabalho foram:

- Realizar a análise de amostras de biomassa e de água lixiviante.
- Analisar os resultados e avaliar o tratamento por lixiviação relativamente aos impactos ambientais associados à utilização da biomassa como combustível.
- Preparação das plantas e controlo do processo de lixiviação.
- Obtenção de amostras representativas da biomassa dos arbustos em várias fases do tratamento.
- Análise química para determinar a composição, próxima, elementar, o cloreto e os metais alcalinos.
- Análise da água lixiviante para determinar o aumento de concentração das substâncias libertadas da biomassa.

B. Os biocombustíveis

A biomassa é uma fonte renovável que permite a produção de diversas formas de energia, electricidade, calor e combustível, podendo ser obtida a partir de vários produtos da actividade agrícola, silvícola, pesca ou indústria. Pode ser aplicável através do uso de produtos e

subprodutos da floresta, resíduos da indústria da madeira, efluentes domésticos, resíduos sólidos urbanos, agro-pecuários e da indústria alimentar, entre outros (MADRP, 2005).

Por biomassa considera-se como a massa total de matéria orgânica que se acumula num espaço vital, restabelecendo-se através de mecanismos biológicos (Staiss e Pereira, 2001). Os processos de combustão utilizados na recuperação energética apresentam um balanço mássico de carbono quase nulo, uma vez que os elementos de carbono libertados na queima deste combustível são absorvidos na mesma quantidade pelas plantas durante o seu ciclo de vida, através da fotossíntese.

Tecnologicamente existem três vias principais, ilustradas na figura 1, a partir das quais se procede ao aproveitamento energético da biomassa (Staiss e Pereira, 2001). Na biomassa sólida é essencial controlar a humidade, que influencia significativamente a qualidade de combustão, e garantir a densidade energética, já que em comparação com outros combustíveis, é bastante mais baixa, originando um aumento nos custos de transporte. O mercado da biomassa densificada, pellets e briquettes, tem vindo a crescer e apresenta um grande potencial. Nas restantes vias, é possível produzir biodiesel e bioetanol através do processamento físico-químico e biológico da biomassa.

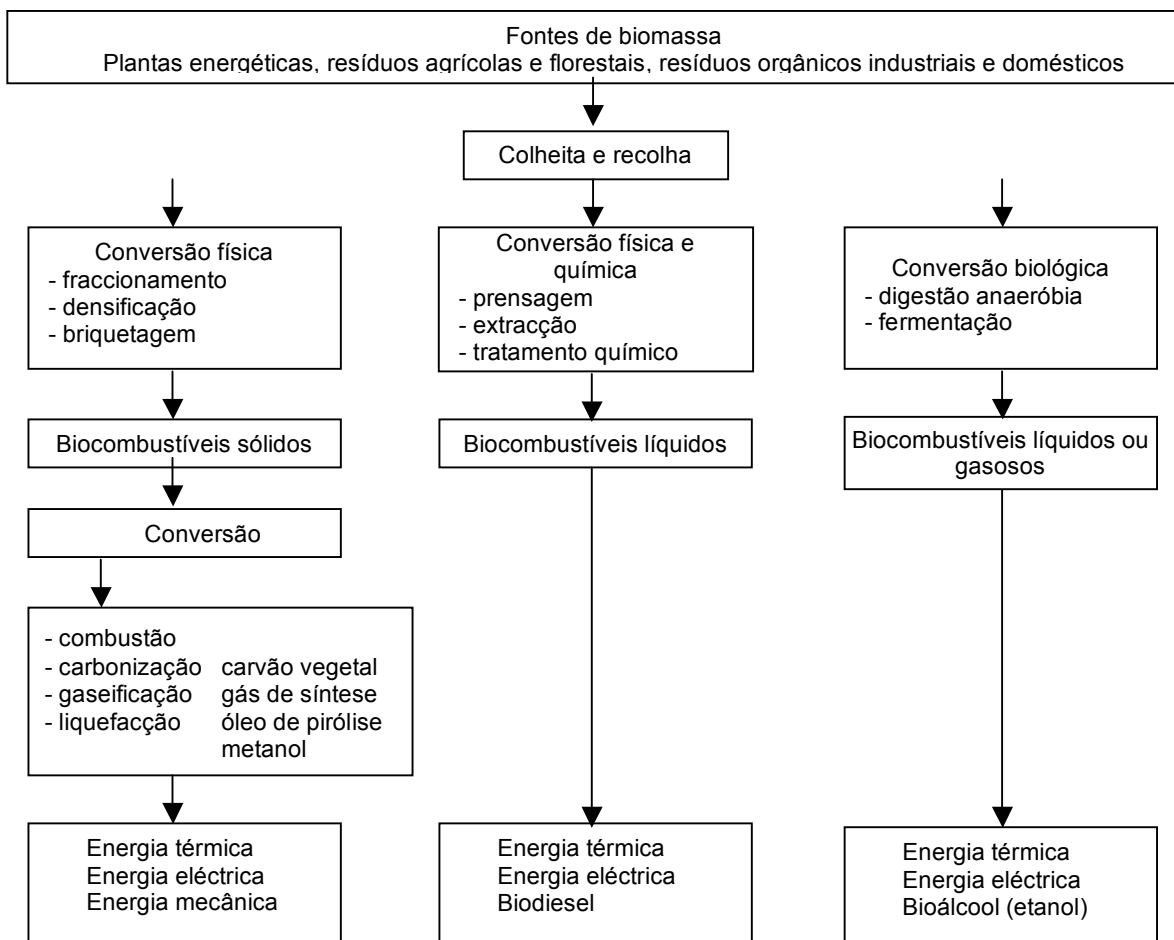


Figura 1 - Diagrama dos processos de aproveitamento energético de biomassa.

As pellets são essencialmente compostas por serraduras, aparas de madeira, por ramos finos e folhas resultantes do processamento de árvores para a indústria madeireira. Uma das maiores vantagens das pellets é o seu manuseamento e capacidade para alimentar caldeiras, podendo ser transportadas por parafusos sem-fim ou sistemas pneumáticos. Os principais problemas das pellets, prendem-se com a criação de obstruções nos sistemas de alimentação das caldeiras e na grande sensibilidade deste tipo de material à humidade (Wolf e Andersson, 2006).

A co-incineração de biomassa é uma tecnologia que permite aumentar o uso de biomassa de forma barata. A co-incineração de biomassa com carvão pulverizado em caldeiras ciclónicas oferece algumas vantagens e apresenta-se como um mercado emergente, beneficiando do apoio da União Europeia (Staiss e Pereira, 2001). Face à necessidade de redução da emissão dos gases com efeito de estufa, a co-incineração de biomassa representa uma boa solução para este problema e com baixas emissões de NOx e SOx. As principais desvantagens prendem-se essencialmente com a alimentação e o controlo das caldeiras, uma vez que a heterogeneidade da densidade do material dificulta a sua estabilização e controlo das emissões. A utilização de materiais com elevadas concentrações de metais alcalinos resulta num aumento da corrosão de metais, colocando-se como outro grande obstáculo ao processo de co-incineração. No mercado doméstico, a co-incineração de pellets não traz vantagens relativamente à queima isolada de pellets (Granada, *et al*, 2006).

1. Processos e técnicas de tratamento de biomassa florestal para produzir biocombustíveis

Quando se fala do aproveitamento energético utilizando como fonte a biomassa florestal, há que distinguir duas situações distintas. Por um lado, temos o aproveitamento energético de resíduos florestais resultantes de outras actividades ligadas ao ramo da silvicultura, e por outro lado, temos as explorações intensivas de plantas, com o objectivo de produzir biomassa em grandes quantidades para fins energéticos.

No caso das explorações florestais intensivas, deparamo-nos com cenários muito rentáveis do ponto de vista da quantidade de matérias produzidas, onde são cultivadas espécies vegetais de alto rendimento (muitas vezes geneticamente manipuladas), onde se utilizam sofisticados equipamentos para operações mecânicas e químicas relativas à preparação e manutenção das culturas, e onde são aplicados fertilizantes e pesticidas para aumentar os rendimento das produções. Nestas situações, estamos perante explorações que adoptaram conceitos do sector da agricultura, exigindo-se a implementação planos de gestão que permitam atingir a sustentabilidade entre a componente ambiental e da exploração intensiva, para procurar controlar os impactes negativos que poderão advir deste tipo de utilização dos ecossistemas, sem prejuízos para a produtividade (Heilman e Norby, 1995).

Actualmente existem tecnologias que estão disponíveis aos dois tipos de utilização de recursos florestais referidos, que permitem actuar um conjunto de características que ao serem controladas levam a um aumento de eficiência nos processos de aproveitamento energético, e que ao mesmo tempo permitem atingir melhores resultados do ponto de vista ambiental.

Um exemplo destas técnicas é o tratamento de biomassa por lixiviação. Estudos relacionados com esta técnica (Jenkins *et al*, 2003), revelaram que é possível remover metais alcalinos e cloretos pela acção da água, permitindo uma diminuição da sujidade e da quantidade de escórias no interior de fornos e caldeiras usadas na sua queima. A presença de espécies alcalinas na biomassa, é responsável pelo decréscimo das temperaturas de fusão das cinzas e contribui para a inibição da redução catalítica selectiva nos sistemas usados no tratamento de efluentes com emissões de NOx. Por seu lado, os cloretos são inibidores de combustão, aceleram a corrosão, aumentam a volatilização de compostos alcalinos e estão envolvidos na formação e emissão de gases ácidos e tóxicos. Assim, a remoção destes elementos, é de todo desejável, e a lixiviação pode ser incorporada nas linhas processuais que realizam o abastecimento destes combustíveis.

A lixiviação pode ser feita naturalmente, deixando a biomassa exposta à precipitação e colhendo depois de seca, ou através de processos mais elaborados, como o caso da lixiviação com água desmineralizada, que pode ser introduzida nos complexos industriais. No caso da lixiviação natural, existem algumas desvantagens que lhe são reconhecidas, nomeadamente a ausência de controlo perante a variação das condições meteorológicas, possibilidade de contaminação dos solos e degradação da matéria orgânica, com a consequente degradação da qualidade da biomassa enquanto combustível. Ainda assim, os processos de lixiviação apresentam-se como uma técnica vantajosa, já que permitem a recuperação de certos elementos que são simultaneamente prejudiciais aos processos de combustão e têm extrema importância para a fertilidade dos solos e para as plantas que os utilizam (Jenkins *et al*, 2003).

Um dos principais parâmetros a serem controlados no processo de aproveitamento energético de biomassa, especialmente quando na utilização de materiais sólidos, é a humidade. Esta variável apresenta-se como um factor limitante dos processos de combustão, sendo por isso necessário garantir a sua ausência, tanto quanto possível, uma vez que as operações de secagem são procedimentos que podem também eles implicar um grande consumo energético (Wolf *et al*, 2006).

Relativamente à degradação dos solos devido a utilizações intensivas, é um problema a considerar, pois podem ocorrer situações de depleção parcial ou total de elementos essenciais dos solos, ou contaminação de lençóis freáticos por utilização excessiva de fertilizantes. Existem algumas práticas que podem agravar os efeitos da exploração intensiva, como por exemplo o abate de plantas em períodos em que estas ainda contenham uma grande quantidade de folhas intactas, o que representa, na maioria dos casos, uma remoção de maiores concentrações de nutrientes que são importantes para os ecossistemas desse local (Heilman e Norby, 1998).

Trabalhos realizados no âmbito dos ciclos de nutrientes em florestas indicam que quanto maior a idade das plantas que povoam determinado terreno, menor a quantidade de nutrientes, como é o

caso do azoto, nos solos (Heilmen e Norby, 1998). Por este motivo, maiores frequências de abate, representam normalmente uma menor remoção destes nutrientes. Os períodos de queda de folha correspondem a importantes mecanismos naturais no ciclo de nutrientes do solo e devem ser um factor a ter em conta nas explorações florestais. Como tal, simples medidas de gestão dos períodos de abate de árvores de folha caduca, ou o corte das partes de plantas onde haja maiores concentrações de nutrientes (folhas e raízes), podem constituir importantes ferramentas para a devolução de nutrientes aos solos, que contribuirão significativamente para o equilíbrio dos ecossistemas e para o crescimento das gerações de plantas futuras.

A adopção de medidas de fundo, como a substituição das espécies vegetais por outras com maiores eficiências de aproveitamento de nutrientes devem também ser tidas em conta na gestão dos recursos florestais. No caso do azoto, o principal limitante ao crescimento das plantas, existem espécies vegetais, que pela sua associação simbiótica com bactérias, conseguem fixar azoto atmosférico e permitem a sua subsistência em ambientes em que existem carências deste elemento nos solos. Estas espécies, denominadas leguminosas, poderão constituir uma alternativa interessante, quer na utilização em explorações intensivas de biomassa, quer no povoamento das florestas com vista à recolha de resíduos para produção de energia (Heilman e Norby, 1998).

Do ponto de vista da qualidade do combustível obtido a partir de biomassa florestal, o ideal seria proceder ao abate das plantas no início da Primavera, deixando o material secar lentamente e sob condições naturais até ao início do Outono, período no qual a humidade do material seria menor. No entanto, esta situação não corresponde às necessidades dos mercados energéticos, havendo a necessidade de armazenar o material durante muitos meses, para garantir a continuidade de abastecimento de combustível. O processo de secagem e divisão prévia do material até ao ponto em que parte das folhas se perde, é o mais adequado para as centrais de produção energética, mas este processo tem inconvenientes, já que os elevados teores de humidade e a necessidade de armazenamento de material durante largos períodos de tempo, podem contribuir para a degradação da biomassa por acção de insectos xilófagos e de fungos (Heilman e Norby 1998).

Na compostagem, há uma primeira fase, onde ocorrem processos de hidrólise de macromoléculas promovidos por enzimas extra-celulares que originam a formação de açúcares solúveis, aminoácidos e ácidos gordos, durando entre 2 a 3 dias. Posteriormente dá-se um período de elevada actividade biológica, com formação de CO_2 e H_2O , ocorrendo a libertação de calor, podendo decorrer durante alguns dias, dependendo da temperatura atingida. Finalmente, numa fase de maturação que pode durar alguns meses, ocorre a degradação da matéria orgânica mais dura, começando pela celulose e terminando na lenhina, registando-se neste período um decréscimo na temperatura em resultado das perdas de calor excederem a energia que é gerada. A degradação aeróbia da matéria orgânica (compostagem) é levada a cabo pelas acções mecânica, química e biológica de uma enorme variedade de organismos no contexto da cadeia trófica, envolvendo consumidores primários e decompositores (Gomes, 2001).

Existem várias formas de avaliar o estado de degradação de uma pilha de biomassa, e os parâmetros que podem ser analisados incluem a idade do material, a razão de C:N, a rapidez de perdas de material e o teor de humidade da pilha. Um elevado teor de humidade, até 60%, é também favorável ao processo de degradação de matéria orgânica, mas para valores superiores a este, as condições de arejamento são piores, podendo ser ainda agravado pela compressão resultante do próprio peso das pilhas. Relativamente à relação de C:N, os resíduos florestais apresentam grandes variações de N, ao passo de que o C se mantém relativamente constante, mas a quantidade de N presente é normalmente suficiente para que ocorra o processo de compostagem (Gomes, 2001).

Tipicamente, em pilhas de biomassa florestal verifica-se um aumento de temperatura significativo ao longo da primeira semana, estando fortemente influenciado pelo teor de humidade do material em questão. Wihersaari (2005), revelou que se observam maiores temperaturas em materiais com menores dimensões, o que se pode explicar pelo facto de estes possuírem maior área superficial, e pelo facto da actividade biológica com produção de calor ocorrer na parte superficial do material.

Durante a armazenagem da biomassa, o aumento de temperatura resultante da decomposição da matéria orgânica constitui um factor de risco significativo, podendo originar uma rápida degradação do material, ou mesmo atingir a temperatura de auto-ignição, podendo resultar em incêndio. Por outro lado favorece a secagem desde que seja garantida uma ventilação adequada.

Wihersaari (2005), refere algumas técnicas para o controlo da temperatura em pilhas de resíduos florestais, das quais a ventilação forçada, pode resultar numa diminuição significativa nas perdas de matéria seca.

Como produtos da decomposição, temos então a formação de CO₂, N₂O e CH₄, classificados como gases com papel preponderante nas alterações climáticas. O CO₂ é o produto final maioritário da decomposição de matéria orgânica, enquanto que o N₂O pode resultar da oxidação incompleta da amónia antes da fase termófila, ou do processo incompleto de desnitrificação, que ocorre em condições anaeróbias no final da fase termófila. Por sua vez, o CH₄ apenas é produzido sob condições anaeróbias, durante períodos de elevada actividade biológica, ou por outras palavras, quando a temperatura e as emissões de CO₂ são elevadas e a ventilação deficiente.

As emissões resultantes do armazenamento de biomassa podem ter uma contribuição significativa para o efeito de estufa e os potenciais de emissão de CH₄ aparentam ser um problema bastante maior do que no caso do N₂O. Sob este ponto de vista, o ideal será utilizar os resíduos florestais imediatamente e, se possível, num prazo de até 1 semana. As pilhas de material não devem ser revolvidas durante o período de armazenamento uma vez que podem acelerar o processo de decomposição e resultar num aumento da emissão destes gases. Como o CH₄ apenas é produzido em condições anaeróbias, a compressão das pilhas pode também contribuir para o agravamento deste problema (Wihersaari, 2005).

Tendo em conta que é cada vez mais importante a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, os efeitos das emissões resultantes do armazenamento de biomassa, em conjunto com as perdas de material, deverão ser consideradas no processo (Wihersaari, 2005).

2. *Panorama ibérico da biomassa de origem florestal*

Se analisarmos o panorama actual das florestas da Península Ibérica, deparamo-nos com um excelente potencial para o aproveitamento da biomassa enquanto fonte renovável de energia. A adequada gestão dos recursos florestais deverá considerar a recolha de arbustos e ramos, folhas e cascas de pinheiro e eucalipto, que apresentam um potencial adequado para a valorização energética. A recolha e limpeza destes resíduos contribui ainda para a prevenção dos incêndios florestais, um severo problema que anualmente atinge esta região da Europa.

A população de espécies arbustivas no litoral da Península Ibérica, em particular na região Litoral Centro de Portugal e na região da Galiza têm-se mantido estáveis nos últimos 60 anos, quer nas espécies que encontramos, quer na área que estas ocupam (Regueira *et al*, 2004).

As principais espécies arbustivas que podem ser encontradas nestas regiões são essencialmente algumas variedades de plantas vulgarmente conhecidas por tojo, com maior predominância para a espécie *Ulex europaeus* e alguns tipos de urzes, plantas pertencentes ao género *Erica* e outras espécies pertencentes à família *Ericaceae*. (Vega *et al*, 2004).

Apesar da aparente estabilidade na dispersão destas espécies, um conjunto de factores leva a crer que no futuro podemos vir a assistir a uma proliferação deste tipo de plantas. A migração das populações do campo para as cidades leva ao abandono de terrenos agrícolas, com a consequente repovoação por espécies arbustivas. A erosão que os incêndios florestais provocam nos solos privilegia o aparecimento de espécies vegetais com maior tolerância a estes tipo de cenários, observando-se geralmente invasão descontrolada de espécies arbustivas neste tipo de casos. A ineficácia dos planos de reflorestação nas campanhas de exploração de madeiras têm contribuído para a gradual propagação de espécies arbustivas, desde a orla para o interior das zonas florestais (Regueira *et al*, 2004).

Regueira *et al* (2004), concluíram num estudo da viabilidade do aproveitamento energético de espécies arbustivas na região da Galiza, que as espécies arbustivas dominantes, não só apresentam poder calorífico viável para uma central térmica de biomassa, como estes valores se mantêm estáveis ao longo de todo o ano. Concluiu-se ainda que o maior poder calorífico das plantas coincide com períodos de baixa actividade vegetativa, estabelecendo-se um período de 10 anos como o intervalo de tempo mínimo entre o corte, para permitir a recuperação das espécies.

3. *Panorama nacional da biomassa de origem florestal*

Em Portugal, desde sempre houve um aproveitamento dos resíduos florestais para produção de energia a partir da madeira, com especial destaque na utilização doméstica. Os antigos costumes de limpeza de matos para obtenção de biomassa para cama de gado e para fins energéticos tem-se perdido com o passar dos tempos.

Alguns estudos revelaram que apesar da abundância de biomassa florestal para fins energéticos (cerca de 38% de território nacional coberto por floresta), é difícil conseguir o seu aproveitamento, fundamentalmente por razões sociais, económicas e técnicas (MADRP, 2005)

No entanto, o sector da floresta continua a ter um peso importante na economia de Portugal e aliando-se a necessidade da criação de estratégias de prevenção contra os incêndios florestais, continua a existir espaço para um mercado comercial e oportunidades de negócio para a biomassa florestal.

Actualmente em Portugal, existem apenas dois exemplos de centrais eléctricas que utilizam a biomassa como principal combustível. Estas situam-se em Mortágua e em Vila Velha de Rodão, na zona centro do país. No entanto, o governo lançou no decorrer do ano de 2006, um concurso que prevê a abertura de 15 novas centrais, estabelecendo a biomassa florestal como uma das prioridades na remodelação do mercado das energias renováveis em Portugal.

À escala nacional, o aproveitamento de biomassa florestal é feito principalmente ao nível dos resíduos resultantes da indústria da madeira de primeira e segunda transformação e da indústria da celulose. Para além da utilização em centrais eléctricas, a utilização de biomassa florestal aumentou de uma forma geral na indústria portuguesa, opondo-se à tendência decrescente que se faz sentir no mercado doméstico (MADRP, 2005).

Os principais problemas de exploração florestal em Portugal prendem-se essencialmente pela predominância de pinhais, que por serem mal geridos ou deixados ao abandono, apresentam baixos volumes por hectare, originando os resíduos florestais de inferior qualidade e em bastante menor quantidade quando comparados com cortes dos povoamentos de Eucalipto. De forma geral, a floresta portuguesa encontra-se bastante aberta e bastante sub-lotada do ponto de vista produtivo (MADRP, 2005).

Em Portugal, impõe-se a implementação e aplicação célere de medidas de silvicultura preventiva, que poderão trazer importantes vantagens na utilização desta fonte energética enquanto meio de aproveitamento e valorização dos resíduos de explorações florestais, matos e madeira sem valor comercial, e ao mesmo tempo vantagens ao nível da limpeza das florestas, estabelecendo-se como um veículo de prevenção contra incêndios e contribuindo para a redução da emissão de GEE.

É ainda importante salientar, que para além dos conhecidos prejuízos que advêm dos milhares de fogos florestais que atingem todos os anos o nosso país, os incêndios são um factor que aumenta grandemente o processo de erosão dos solos, quer ao nível dos nutrientes, quer pela

própria exposição ao impacto pela precipitação pluviométrica, que na ausência de plantas, tem menos tendência a infiltrar-se.

Em suma, existe um conjunto de práticas que podem levar a melhorias na eficiência do processo de aproveitamento energético da biomassa. Estes procedimentos podem ser implementados em explorações intensivas ou no aproveitamento de resíduos florestais e apresentam vantagens ambientais e para a própria eficiência do processo.

Uma criteriosa gestão dos recursos florestais, a escolha de espécies florestais que se adequem às características dos ecossistemas locais e apresentem potenciais de produtividade adequados à produção energética trarão vantagens óbvias para a conservação ambiental e para os mercados.

Das várias espécies de biomassa existentes na floresta portuguesa, a maioria dos arbustos podem ser explorados de forma racional e sustentável do ponto de vista do aproveitamento energético.

C. O Tojo

Por toda a Europa, numa faixa que vai desde a Península Ibérica à da Escandinávia, é possível identificar a presença de vários tipos de arbustos típicos de florestas e áreas não cultivadas (matos) e que são característicos das zonas com marcada influência Atlântica. Estes matos incluem plantas com a designação comum de giesta, tojo e urze, e têm uma forte predominância na vegetação da região noroeste da Península Ibérica. Aqui, predominam as espécies *Ulex europaeus* (tojo), *Calluna vulgaris* (torga), várias espécies de *Erica* (urze, queiró), e espécies de *Cyathus* e de *Genista* (giestas), surgindo ainda plantas das espécies de *Acacia* em zonas mais degradadas.

A zona costeira de Portugal, tem características de transição entre a flora Mediterrânica, para sul, e Atlântica, para o norte. Nas zonas onde o solo é silicioso, predominam as espécies Atlânticas, existindo resultados recentes do Inventário Florestal Nacional (Direcção Geral das Florestas, 2001) que apontam que a região centro litoral é a região com maiores áreas de pinhal e de eucaliptal. Nestas regiões existe uma boa cobertura do solo no sub-bosque, sendo os arbustos mais frequentes o tojo (*Ulex europaeus*), a urze (*Calluna* e várias espécies de *Erica*) e com menor importância a giesta (*Cytisus*) e a carqueja (*Chamaespartium tridentatum*).

O tojo, nome comum de plantas arbustivas, espinhosas, frequentes nas matas portuguesas, corresponde a várias espécies vegetais pertencentes ao género *Ulex*, em particular a espécie *Ulex europaeus*, aquela que é conhecida por tojo-comum, mas também *Ulex micranthus* e *Ulex minor*, entre outros. São leguminosas e, como tal, capazes de subsistir em ambientes que apresentem carência de azoto mineral nos solos, estabelecendo-se como um género bastante tolerante e que apresenta um conjunto de características que o tornam bastante atractivo do ponto de vista do aproveitamento energético da sua biomassa.

Os tojos são plantas extremamente resistentes, capazes de dominarem ambientes degradados com bastante rapidez. Apresentam uma particular resistência aos incêndios, com raízes que não são destruídas pelas altas temperaturas e sementes que têm viabilidade nos solos por mais de 30 anos. Para além das suas qualidades, estudos de Vega *et al* (2004), revelaram que incêndios ocorridos em solos onde predominava um coberto destes arbustos, sofrem menos erosão por acção do fogo, quando comparado com outras espécies.

As espécies de arbustos que povoam estas regiões de floresta com clima marítimo, nomeadamente o *Ulex europaeus*, apresentam excelentes potenciais do ponto de vista do aproveitamento energético. O poder calorífico superior destes arbustos é bastante elevado e relativamente estável ao longo do ano (Regueira *et al*, 2004) e tratando-se de um parâmetro essencial ao funcionamento de uma central de aproveitamento energético de biomassa, facilita bastante o processo de dimensionamento. É no entanto necessário controlar a humidade na biomassa e sugere-se uma operação de secagem prévia, que possibilite a estabilização do poder calorífico inferior.

Para este tipo de matos, sugere-se um corte durante os períodos de baixa actividade vegetal e que coincidam com os períodos em que os potenciais caloríficos são também mais elevados (coincide igualmente com as épocas da poda).

Este trabalho justifica-se pelo reconhecimento do aparente potencial que a biomassa dos matos da floresta portuguesa apresenta, procurando-se na lixiviação pela água da chuva, uma solução económica e simplificada, que contribua para as características desta fonte energética renovável.

II. METODOLOGIA

A. Caracterização do local de estudo

Tendo em conta que o objectivo deste trabalho é estudar o efeito da lixiviação sobre a biomassa de arbustos recolhidos numa área florestal da Região Litoral-Centro, foi escolhida uma área florestal típica desta região, com solos do tipo cambisolo derivado de xisto argiloso e um coberto vegetal misto correspondente a plantações de pinhal e eucaliptal.

Na figura 2 está indicada a localização da área de estudo, uma parcela de floresta de propriedade privada, localizada a cerca de 1km para nascente da localidade de Roxico, pertencente ao concelho de Estarreja, distrito de Aveiro.

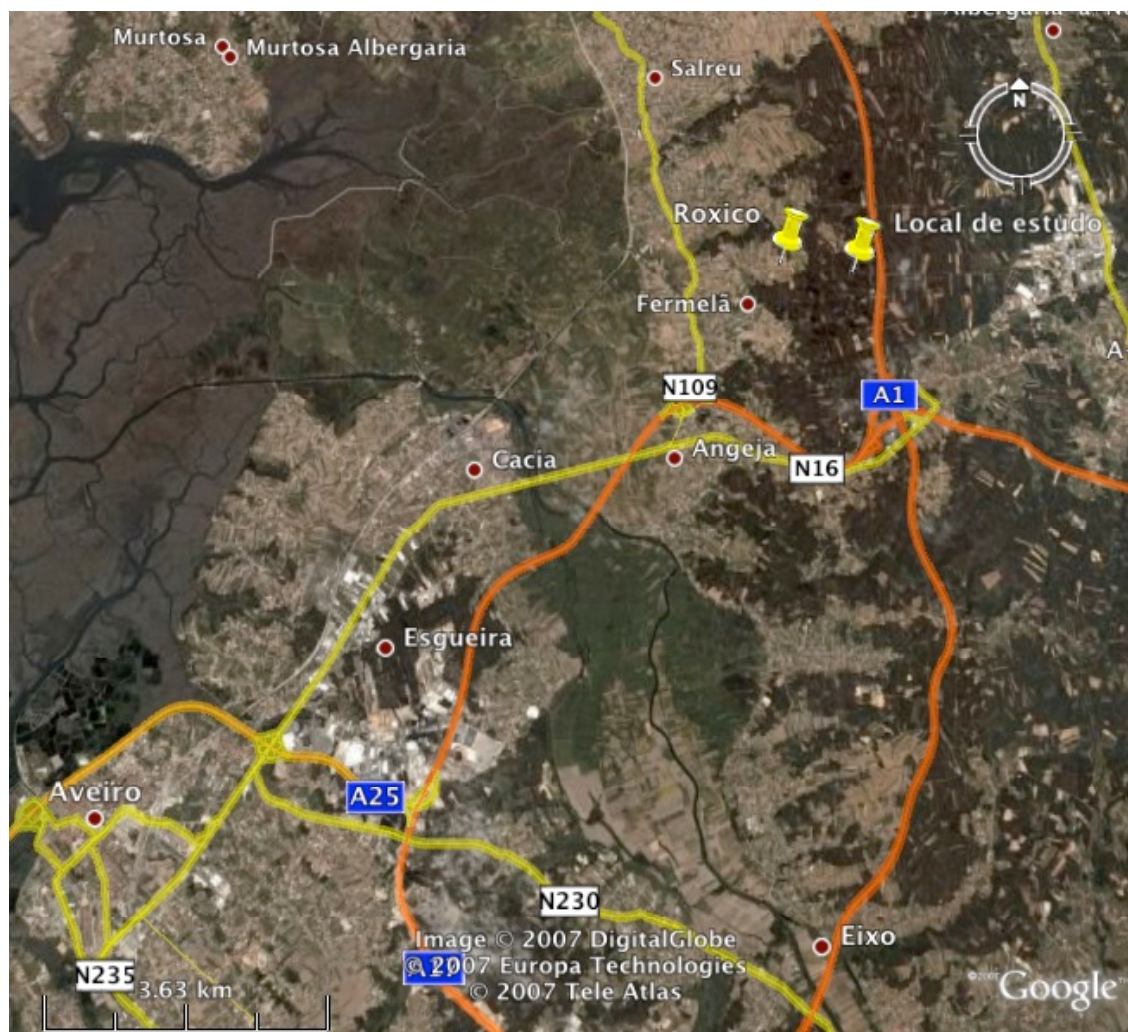


Figura 2 - Localização da área de estudo

As coordenadas do local de estudo são 40°42'28.37" N 8°31'35.60" O e na figura 3 é apresentado um esquema desta parcela, cuja área total será de aproximadamente 640 m².

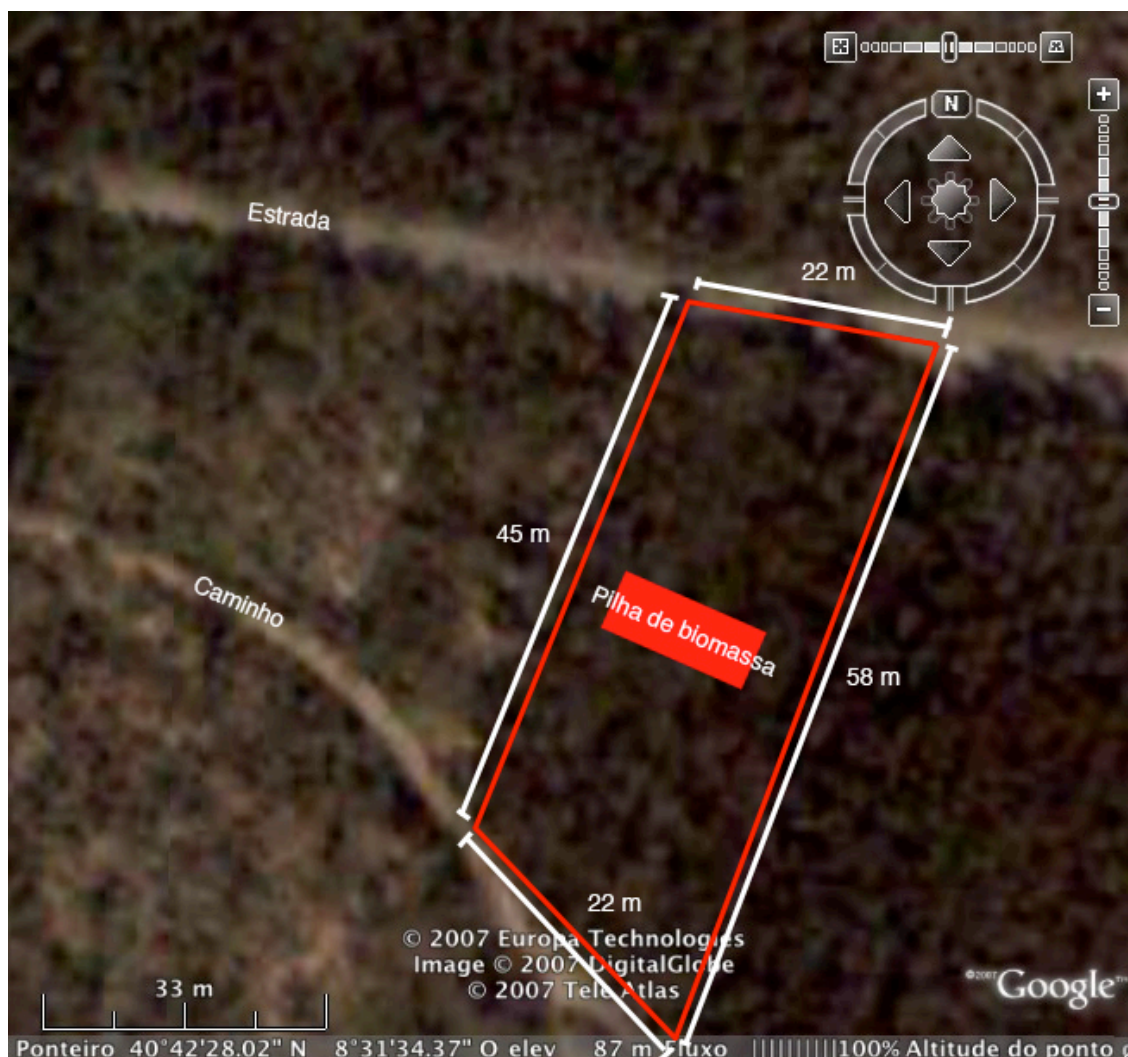


Figura 3 – Caracterização do local de estudo (a vermelho).

Para seleccionar as espécies mais representativas é essencial identificar quais as espécies arbustivas que mais abundam na vegetação do sub-bosque e, ao mesmo tempo, seleccionar aquelas que melhor poderão servir o objectivo final, o processamento para produção de um combustível sólido.

Considerando estes factores, observou-se no local amostrado que os arbustos conhecidos pelo nome comum de “tojo” se apresentavam como o arbusto dominante, quer pelo número de exemplares presentes, quer pela própria dimensão dos espécimes, antevendo vantagens enquanto potencial fonte para processamento e posterior aproveitamento energético.

No entanto, depois de uma observação mais minuciosa sobre a flora da área de estudo, identificaram-se não uma, mas três espécies diferentes de tojo que foram incluídas neste trabalho.

B. Identificação e selecção das espécies em estudo

Foram recolhidas amostras dos arbustos, contendo flores, destinadas à identificação das espécies presentes na parcela de estudo, tendo-se constatado a presença de três espécies de tojo: *Ulex europaeus*, *Ulex micranthus* e *Ulex minor*. As principais diferenças das três espécies seleccionadas para este trabalho prendem-se essencialmente com alguns aspectos da sua morfologia.

A espécie *Ulex micranthus* é aquela que apresenta maiores diferenças relativamente às outras duas uma vez que a cor verde da sua folhagem tem um tom ligeiramente mais acinzentado que as restantes, não apresentava flor durante o período em que se efectuaram as amostragens e as suas folhas espinhosas, de grossura relativamente inferior, possuíam uma forma ligeiramente curvada.

Já no caso dos exemplares identificados como pertencentes às espécies *Ulex europaeus* e *Ulex minor*, o tom verde da sua folhagem era bastante mais vivo que no caso da espécie *Ulex micranthus*; praticamente todos os exemplares apresentavam flor na altura das amostragens e os espinhos destas eram bastante mais robustos, compridos e com uma forma direita.

A principal característica que permitiu diferenciar entre *Ulex europaeus* e *Ulex minor* centrou-se essencialmente na flor destes exemplares, nomeadamente nas brácteas, que na espécie *Ulex minor* podem ter até 2 mm de largura e na *Ulex europaeus* podem chegar aos 7,5 mm. Todavia levantaram-se algumas dúvidas, nomeadamente na identificação de exemplares da espécie *Ulex minor*, uma vez que as dimensões das plantas e dos seus espinhos se aproximavam mais da descrição da espécie *Ulex europaeus*, o que leva a crer na hipótese de estarmos na presença de uma espécie híbrida. Estas dúvidas complicaram-se ainda mais pelo facto de nesta parcela de floresta apenas terem sido identificados dois exemplares pertencentes à espécie *Ulex minor*, sendo possível que no decorrer do trabalho se tenham considerado exemplares de *Ulex europaeus*, quando na realidade poderiam ser *Ulex minor*.

No terreno foram ainda identificadas plantas pertencentes à família das ericáceas, mas tendo em conta que se tratavam de plantas com menores dimensões e pouco abundantes não foram seleccionadas para fazerem parte deste estudo.

C. Caracterização das dimensões e densidade de biomassa do local de estudo

Para se proceder à caracterização da vegetação arbustiva do local de estudo foi utilizada uma metodologia de amostragem que combina duas técnicas usadas em ecologia: a amostragem ao longo de transectos e em quadrados.

Como indicado na figura 4, o terreno em estudo foi dividido e classificado segundo transectos com 22 m de comprimento e 0,20 m de largura (área respectiva de 4,4 m²), espaçados de 2 em 2 m.

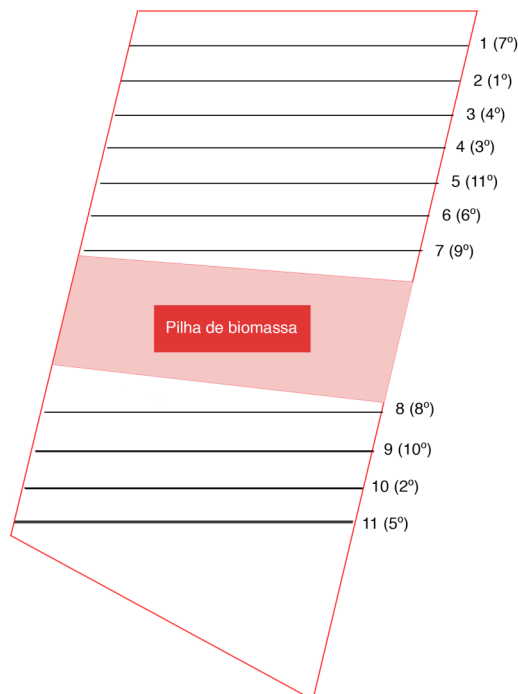


Figura 4 – Divisão e classificação do local de estudo em transectos.

Foi elaborada uma matriz aleatória com números de 1 até 11 e estabelecida uma ordem de prioridades para a amostragem em cada transecto.

Ao longo de cada transecto foi efectuado o corte de toda a vegetação arbustiva, com uma tesoura e junto à base do caule, identificando-se no terreno a espécie a que pertencia cada exemplar, bem como as suas dimensões (altura e diâmetro na base do caule) e o seu peso em base tal e qual (btq).

A altura das plantas corresponde à distância medida entre a base do caule e a extremidade oposta mais distante e foi medida com uma fita métrica para uma resolução de 10 cm. Foram ainda medidos os diâmetros junto à base dos caules (na sua extensão máxima), com uma craveira para uma resolução de 1mm.

A determinação da densidade de biomassa foi estabelecida com a relação entre massa de biomassa e a área amostrada. As pesagens foram feitas no terreno utilizando a balança electrónica suspensa Kern MH5K5 (com sensibilidade até 5 g), e foi seleccionado um exemplar de cada espécie para posterior secagem ao ar em laboratório, para assim determinar a perda de humidade por espécie, e apresentar os resultados em base seca ao ar (bsar).

D. Caracterização da estrutura das plantas de tojo

Uma vez que este estudo pretende obter soluções de optimização de um processo de aproveitamento energético, é importante para a sua viabilidade ao nível económico, se tenha em conta a velocidade de crescimento das plantas. Desta forma, será importante definir qual a idade das espécies estudadas e por não se tratarem de árvores com anéis definidos, esta tarefa é dificultada.

Os registos locais apontam para a ocorrência de um incêndio que se registou durante o ano de 1997, o que significa que, até a data, os exemplares incluídos neste estudo, não terão mais do que 8 anos.

Analisando mais detalhadamente a estrutura de alguns exemplares recolhidos, podem observar-se vários níveis de ramificações nos caules principais, tal como esquematizado na figura 5. As plantas dividem-se numa parte castanha (seca), que engloba os ramos mais grossos, e uma parte verde composta pela folhagem e ramos mais finos (menos de 4 mm de espessura).

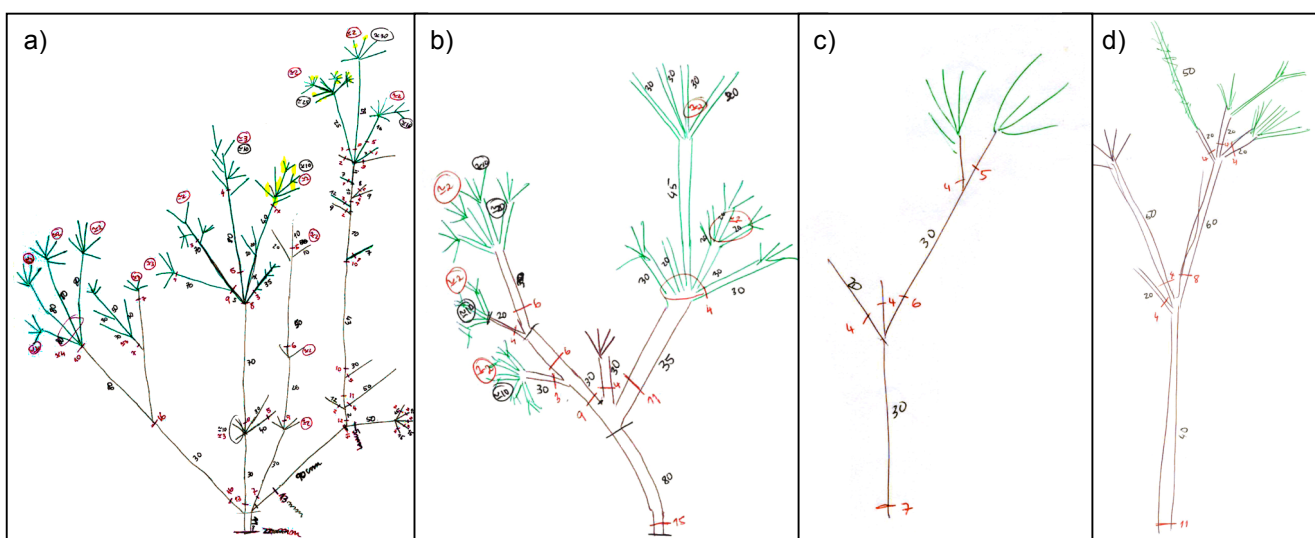


Figura 5 – Esquema da estrutura de crescimento de exemplares de a) *Ulex europaeus* – 2,50 m de altura; b) *Ulex europaeus* – 1,80 m de altura; c) *Ulex europaeus* – 1,00 m de altura; d) *Ulex europaeus* – 1,70 m de altura.

A estrutura das plantas sugere que no decorrer do crescimento da planta, as partes verdes engrossam, perdendo a cor verde e as folhas, surgindo novos rebentos nas extremidades. Desta forma, podemos deduzir que o número de ramificações nos caules principais corresponderá aproximadamente ao número de anos da planta. Assim, dos quatro exemplares caracterizados, na figura a) teremos uma planta com 6 anos de idade, na figura b) um exemplar com cerca de 5 anos e as restantes c) e d) terão 3 ou 4 anos.

Relativamente à sua estrutura, supõem-se que as partes verdes das plantas de maiores dimensões, terão características semelhantes às plantas mais jovens que apresentem caules e folhas verdes na sua totalidade.

Uma vez que este trabalho pretende avaliar os efeitos da lixiviação sobre a biomassa através da análise evolutiva de um conjunto de parâmetros, nos casos em que estes se relacionam directamente com amostras de biomassa, procedeu-se à divisão de cada planta nas suas partes castanhas e verdes, procurando-se uma caracterização diferenciada. Para tal, designou-se como Fracção Castanha todas as partes da planta com caules de diâmetros iguais ou superiores a 4 mm, e Fracção Verde os espinhos, folhas e caules com diâmetros inferiores a 4 mm.

E. Montagem experimental para lixiviação da biomassa

A lixiviação é um processo que ocorre em vários sistemas naturais e que consiste no arraste de determinados elementos por acção da água. Assim, quando se pretende devolver certos componentes da biomassa aos solos de onde estes provêm, a lixiviação pode ser atingida de forma natural deixando os materiais expostos à água das chuvas, realizando a sua colheita depois de secos. Esta técnica, embora geralmente barata, apresenta carências ao nível do controlo do processo, já que é largamente influenciada pelo clima, tornando difícil a programação de operações de cultura ou colheitas subsequentes. No entanto, permite a recirculação directa dos nutrientes para o solo, em especial dos mais facilmente mobilizáveis como é o caso do potássio.

Para avaliar o efeito da lixiviação da água da chuva sobre a biomassa de arbustos, construiu-se uma pilha de plantas de tojo, no próprio terreno em que decorreu o estudo.

O processo de lixiviação que foi avaliado neste trabalho está representado na figura 6, onde se vê que a água da chuva vai atravessar a pilha de biomassa, arrastando alguns dos seus constituintes, que são recolhidos num tabuleiro de plástico (30x45x8 cm) colocado por baixo da pilha construída com o tojo..

Com o decorrer do tempo, foi recolhido um conjunto de amostras de lixiviado, das quais se procurou caracterizar a evolução de uma série de parâmetros analisados.

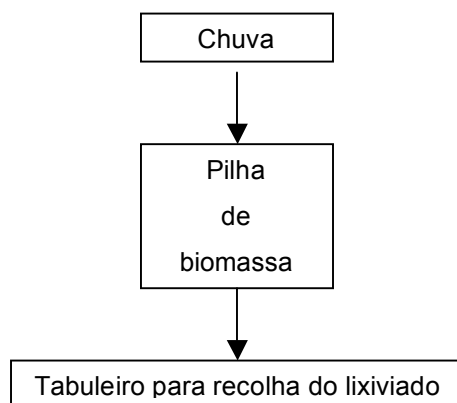


Figura 6 – Representação esquemática da montagem experimental.

Para permitir identificar variações significativas na composição do lixiviado em relação à própria água da chuva, foi necessário cortar e reunir na pilha uma considerável biomassa. A pilha construída tinha inicialmente cerca de 5x1 m com 1 m de altura.

A recolha de amostras de lixiviado foi feita preferencialmente em dias imediatamente a seguir a períodos de quedas de precipitação, sendo utilizado um pluviómetro com 12 cm de diâmetro com um recipiente de plástico acoplado, que permitiu medir a quantidade de precipitação no local, e ao mesmo tempo recolher um conjunto de amostras de água de chuva que funcionam como controlo neste estudo.

Para a construção da pilha de vegetação foi delineada uma área de 35 m², na parcela de terreno florestal, onde se cortaram todos os arbustos, utilizando uma máquina roçadora de mato que cortou cada planta a cerca de 10 cm da base do caule. No interior dessa área, traçou-se um rectângulo com 6 m de comprimento e 2 m de largura, onde se começou por limpar toda a vegetação nele existente. Como se observa na figura 7, foi feita uma cavidade de alguns decímetros de altura, que foi impermeabilizada de seguida com um filme plástico grosso e maleável.



Figura 7 – Preparação do terreno para a montagem experimental

De seguida, foi colocada uma rede para sustentar a biomassa a alguns centímetros do solo e que ao mesmo tempo serviu para evitar o rompimento do plástico. Utilizou-se um tronco de árvore como suporte e atou-se a rede com cordel nas extremidades.

A pilha foi construída com a biomassa cortada anteriormente, com exemplares das espécies *Ulex europaeus* e *Ulex micranthus*. A altura e diâmetro dos caules foram registados à medida que

a pilha foi formada, dando-se por concluída quando esta apresentava cerca de 1 m de altura de biomassa distribuída uniformemente, como se pode ver na figura 8.



Figura 8 – Montagem experimental concluída.

F. Estabelecimento de um código para identificação de amostras

Durante a realização deste estudo lidou-se com um número de amostras considerável, como tal foi conveniente estabelecer uma nomenclatura que facilitasse a sua identificação.

Tendo em conta que as amostras recolhidas têm três origens distintas, estabeleceu-se que as amostras relativas a exemplares de biomassa eram classificadas com a letra “B” maiúscula, enquanto que as amostras líquidas resultantes da lixiviação foram catalogadas com um “L” maiúsculo. Para permitir a distinção entre as amostras de água recolhidas a partir da queda de precipitação pluviométrica, estas foram identificadas com o respectivo “P” maiúsculo.

Para incorporar um elemento temporal na catalogação das amostras, incluiu-se um algarismo que identifica o período em que foi feita a deslocação ao campo, sendo finalmente colocado um segundo algarismo que diferencia os vários exemplares amostrados.

G. Caracterização de parâmetros da biomassa

1. *Preparação das amostras de biomassa retiradas da pilha*

Para poder comparar a análise de parâmetros do lixiviado com a própria evolução da vegetação em estudo, foram recolhidos alguns exemplares directamente da pilha e em períodos

diferentes. Para que estas amostras fossem o mais representativas possível, foi necessário seleccionar uma gama de tamanhos que fosse representativa do todo.

A partir dos dados de frequência de diâmetros das plantas que constituíam a pilha, apresentados na figura 9, foram seleccionados como representativos o diâmetro mais frequente, e aqueles correspondentes aos percentis 10, 50 e 90.

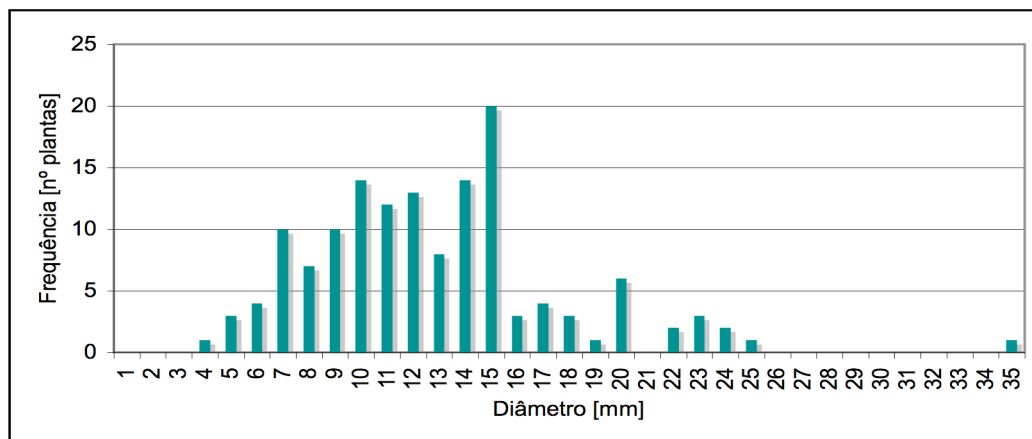


Figura 9 – Distribuição dos diâmetros dos caules das plantas que compõem a pilha.

Desta forma, os diâmetros considerados representativos foram 7 mm , 12 mm, 15 mm e 20 mm.

Tendo em conta que para determinados parâmetros analisados foi necessário estreitar ainda mais a gama de amostras analisadas, procurou-se obter amostras que permitissem uma comparação entre as duas espécies mais frequentes. Assim, tendo em conta que no local de estudo as plantas pertencentes à espécie *Ulex europaeus* possuíam um maior tamanho relativamente a *Ulex micranthus*, procedeu-se à recolha de exemplares de *Ulex europaeus* com diâmetros de 20 mm e *Ulex micranthus* com 15 mm. Estabeleceu-se como prioritárias as plantas de maiores dimensões, uma vez que se considera que as fracções castanhas são semelhantes a tecidos mais antigos e que a constituição das fracções verdes será idêntica à de plantas mais jovens.

Durante a amostragem das plantas retiradas da pilha, para além das suas dimensões, foram também registados os pesos de cada uma das fracções ($P_{btq}[g]$) utilizando uma balança suspensa com uma resolução até 5 g.

Na análise das amostras de biomassa bem como de água de lixiviação e de água da chuva, foram aplicados métodos padronizados com origem nas normas CEN/TS, para a biomassa, e no Standard Methods (APHA, AWWA & WEF, 1995) para a água. Como os procedimentos normalizados tiveram que ser adaptados às condições deste trabalho, inclui-se a descrição sucinta dos procedimentos seguidos.

2. *Determinação do Peso seco ao ar*

Para poder estabelecer uma análise comparativa entre as diferentes amostras de biomassa foi necessário utilizar uma base que não tivesse em conta a humidade do material amostrado. Para isso, inicialmente foi feita uma secagem ao ar de todas as amostras de biomassa recolhidas directamente da pilha.

A secagem ao ar foi feita no laboratório, onde após a separação de cada fracção correspondente a cada exemplar amostrado, se armazenou o material em caixotes de cartão destapados e resguardados da luz solar directa.

Depois de cerca de uma semana nestas condições, o material foi pesado numa balança de precisão com sensibilidade até 0,1 g (P_{bsar} [g]) e posteriormente foi determinado o teor de humidade parcial (H_{parc1} [%]) que as amostras perderam nesta secagem ao ar, através da equação 1.

$$H_{parc1}[\%] = 100 \times \left(\frac{P_{btq}[g] - P_{bsar}[g]}{P_{btq}[g]} \right) \quad \text{Equação 1}$$

3. *Redução do tamanho e homogeneização das amostras de biomassa*

Para possibilitar a realização de uma série de análises a parâmetros da biomassa amostrada é necessário a redução do material a partículas com tamanhos iguais ou inferiores a 1 mm. Para além disso, é a única forma de garantir a homogeneidade do material que é composto por outras coisas entre casca, espinhos, folhas, etc.

Desta forma, tendo como base o procedimento CEN/TS 14780, começou por se cortar os exemplares amostrados com uma tesoura de poda, reduzindo-se o tamanho das partículas a tamanhos inferiores a 20 mm de comprimento.

Depois desta preparação previa, foi então utilizado um moinho de martelos, com um crivo de 5 mm e que reduziu as partículas a tamanhos inferiores a estes.

A moagem final foi feita num moinho de martelos mais pequeno, com um crivo de 1 mm e que fez a redução do material às dimensões desejadas para as restantes análises de biomassa.

Finalmente, este material foi separado em fracções homogéneas para secagem em estufa, determinação de teor de alguns nutrientes e de fibras. Para garantir a homogeneidade desta separação, foi feita uma divisão do material por quartilagem e armazenamento em sacos de plástico.

4. *Determinação do Peso seco a 105°C*

A secagem da biomassa a 105 °C permite a remoção da totalidade de água presente nas amostras, permitindo assim a determinação do teor de humidade total ($H_{tot}[\%]$) e a utilização da base seca (bs) como elemento de comparação dos resultados da maioria dos parâmetros analisados.

Para a sua determinação foi utilizado o seguinte procedimento com base na norma CEN/TS 14774-1, descrita no ponto A.1 do Anexo I.

5. *Determinação do Teor de Cinzas a 550°C nas amostras de biomassa*

Tendo em conta que se pretende analisar algumas propriedades da biomassa depois desta ser incinerada, é essencial avaliar a produção e composição das cinzas deste tipo de material. Além disso, a composição de cinzas permitirá retirar conclusões sobre os elementos da biomassa que se revelam mais móveis, e mobilizáveis pela água da chuva, e aqueles que são inertes ficando retidos junto com as cinzas.

O procedimento para a determinação do teor de cinzas foi feito com base na norma CEN/TS 14775 e está descrito no ponto A.2 do Anexo I.

6. *Nutrientes*

Por definição, os nutrientes minerais desempenham funções específicas e essenciais no metabolismo das plantas. Dependendo da quantidade necessária ao crescimento da planta, podem ser classificados como *macronutrientes* e *micronutrientes*. Outra classificação pode ser ainda atribuída de acordo com as características físico-químicas dos nutrientes, os metais (potássio, cálcio, magnésio, zinco, cobre, molibdénio, níquel), ou não-metais (azoto, enxofre, fósforo, boro, cloro) (Marschner, 1995).

Para se estudar a evolução de nutrientes susceptíveis de serem removidos pela água da chuva, procedeu-se a uma extracção num meio aquoso, seguidos de métodos de quantificação específicos para determinação dos teores de cada um dos elementos solubilizados.

A caracterização dos restantes nutrientes foi feita com uma digestão da biomassa num meio ácido, que para além de destruir a matéria orgânica, permitiu a solubilização destes elementos, para posterior quantificação.

A composição de nutrientes na biomassa antes e depois do tratamento estudado neste trabalho é bastante importante pois alguns destes elementos poderão ter influências significativas durante o processo de queima realizado no aproveitamento desta biomassa enquanto combustível. Como já foi referido, uma eventual diminuição do teor de metais alcalinos poderá significar uma redução na produção de escórias e cinzas que se formam no interior dos fornos

usados na incineração da biomassa, e a remoção de cloretos poderá aumentar a eficiência de combustão e prevenir a formação de gases que além de tóxicos, têm um elevado poder de corrosão dos materiais.

Tipicamente, a lixiviação é responsável pela remoção de 80% ou mais de potássio, e mais de 90% de outros elementos de cloro (Jenkins *et al*, 2003)..

a) Elementos solúveis – Cloretos, Sódio e Potássio (Procedimento com base na CEN/TS 15105)

- A determinação do teor de nutrientes susceptíveis de serem mobilizados pela água foi feita através de uma extracção às amostras de biomassa no autoclave, a 120°C, e em meio aquoso, seguindo-se a determinação de cloretos por um método de eléctrodo selectivo (PEC, sem data) e a determinação do teor de sódio e potássio por espectrofotometria de emissão atómica (descrição dos métodos no ponto A.3a) do Anexo I).

b) Elementos não solúveis – Cálcio, Magnésio, Fósforo, Ferro, Potássio, Sódio, Manganês, Cobre, Zinco, Molibdénio, Sílica, Cobalto, Vanádio

A eficiência da fixação de enxofre nas cinzas depende da concentração de metais alcalino-terrosos (especialmente do cálcio) nas cinzas, além das tecnologias usadas na precipitação das impurezas. Elementos como o silício (Si), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na) são importantes no processo de combustão de biomassa. Se Ca e Mg normalmente aumentam a fundência das cinzas, K diminui. A Si em combinação com o K pode levar a formação de silicatos pouco fundentes nas partículas das cinzas volantes. Estes processos são importantes, por um lado para evitar a sinterização e a fusão das cinzas nas grelhas das centrais e, por outro lado, para evitar a formação de escórias que se depositam nas paredes dos fornos e nas superfícies de troca de calor. Além disso K e Na, juntamente com o cloro (Cl) e enxofre (S) desempenham um papel importante nos mecanismos de corrosão. Estes elementos evaporam-se parcialmente durante os processos de combustão, formando cloretos alcalinos, que condensam nas superfícies de troca de calor e reagem com os gases de combustão, sob formação de sulfatos e a libertação de cloretos. Foi demonstrado que os cloretos tem função catalítica que leva a oxidação activa nas tubagens dos materiais de trocas de calor mesmo a temperaturas em que as paredes estão a cerca de 100-150°C. Consequentemente, quanto menores concentrações de K e Na nos combustíveis, melhor.

Finalmente, as concentrações de metais pesados nas cinzas, são considerados como importantes para a sua reutilização. Os elementos ecologicamente relevantes são Cd e o Zn (em menor extensão) se só considerarmos biomassa não tratada quimicamente. Assim, aplicando medidas primárias é possível reduzir a concentração destes elementos nas cinzas e aumentá-los nas fracções de cinza fina que foram separadas e recolhidas para serem usadas industrialmente.

A madeira tem maiores concentrações destes metais do que ervas já que o seu ciclo de vida é maior e permite a sua acumulação (Oberberger e Thek, 2004).

A caracterização dos restantes nutrientes foi feita através de um procedimento que envolveu uma digestão ácida, adaptado da norma CEN/TS 15290, mas com a consideração de alguns pressupostos dos métodos 200.2, 3050B e 3052 da EPA (1996), apresentando-se a sua descrição de seguida:

Equipamento:

- Balança analítica com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Placa de aquecimento para aquecimento controlado à temperatura de 95°C.
- Material de laboratório de vidro ou PTFE bem lavado.

Reagentes:

- Água ultrapura – livre de contaminantes orgânicos e inorgânicos, usada na preparação de todas as soluções e reagentes.
- Ácido nítrico concentrado, HNO_3 conc.
- Ácido nítrico 1:1 (HNO_3 1:1)
- Ácido clorídrico concentrado (HCl conc.)
- Ácido clorídrico 1:1 (HCl 1:1)
- Ácido clorídrico 1:4 (HCl 1:4)

Preservação de amostras:

- As amostras devem ser refrigeradas a 4°C, não sendo estabelecido um limite para o período de armazenamento.

Procedimento:

- Pesar $1,0 \pm 0,01$ g das amostras de biomassa secas ao ar, trituradas ($d < 1$ mm) e homogeneizadas e transferir para um erlenmeyer de 250 mL para extracção ácida.
- Adicionar 4 mL de HNO_3 1:1 e 10 mL de HCl 1:4. Tapar os balões com um vidro de relógio. Aquecer e proceder à extracção com refluxo. Este aquecimento deve ser realizado na hotte e ajustado para aproximadamente 95°C.

Nota: Para ajustar a temperatura de aquecimento poderá colocar-se um balão destapado, contendo 50 mL de água, e que colocado no centro da placa deverá manter uma temperatura não

superior a 85 °C (no momento em que este for tapado, a temperatura deverá aumentar para aproximadamente 95°C).

- Aquecer as amostras e refluxar suavemente durante 30 minutos. Poderá ocorrer uma ligeira fervura, que não deverá ser demasiado vigorosa para prevenir perdas de HCl-H₂O. A solução irá evaporar cerca de 3-4 mL.
- Deixar arrefecer e transferir quantitativamente o extracto para um balão volumétrico de 100 mL, diluindo com água ultrapura.
- Deixar a solução de extracto assentar de um dia para o outro ou centrifugar uma porção até obtenção de uma solução límpida.

Nota: Se mesmo assim a solução contiver sólidos em suspensão, esta deverá ser filtrada antes das análises que se seguem. No entanto, deverá ser evitada para que não ocorra contaminação das amostras.

- Efectuar espectrometria de absorção atómica para a determinação dos teores de Ca e Mg, e emissão de chama para Na e K.
- Análise dos teores de Mo, Zn, P, Co, Fe, Si, Mn, V e Cu por espectrometria de ICP-AES.

c) Análise elementar de Azoto, Carbono, Hidrogénio e Enxofre

Tendo em conta que alguns dos elementos constituintes da biomassa podem ser causadores de potenciais poluentes durante a sua utilização enquanto combustível, será interessante avaliar se a lixiviação terá, ou não alguma influência na sua concentração na biomassa.

O azoto é importante na combustão de biomassa já que influencia directamente a formação de NO_x. O enxofre forma compostos gasosos de SO₂, SO₃ e sulfatos alcalinos durante o processo de combustão. Como resultado, a maior parte do enxofre passa à fase gasosa. Nas zonas onde há arrefecimento rápido dos gases nas caldeiras, os sulfatos têm tendência a condensar para as partículas voláteis das cinzas e para as superfícies das tubagens. Além do mais, os SO₂ podem ligar-se às cinzas por reacções de sulfatação.(Oberberger e Thek, 2004) A importância do enxofre prende-se mais com o seu efeito de corrosão do que propriamente com as emissões de SO₂.

Para permitir uma caracterização dos principais constituintes elementares, foram enviadas amostras de biomassa, correspondentes a diferentes períodos de permanência na pilha, para um laboratório externo devidamente creditado, que procedeu à análise instrumental de C, H, N, S em algumas das amostras da biomassa.

7. *Fibras – Hemiceluloses, Celulose e Lenhina*

Dado que um dos potenciais problemas do tratamento de biomassa por lixiviação é a deterioração do combustível pela decomposição da matéria orgânica, um dos objectivos deste estudo visa precisamente a avaliação do material da pilha para determinar se durante o período em que este projecto foi efectuado terá ocorrido compostagem.

Durante o processo de compostagem os diversos constituintes são decompostos em diferentes estágios, com diferentes intensidades e por diferentes populações de microorganismos. As fibras vegetais não são excepção, havendo em primeiro lugar a degradação de certas hemiceluloses, que ocorre logo após a degradação dos compostos mais rápidos, tais como açúcares, amidos e proteínas. As hemiceluloses são a designação não de uma fibra vegetal em concreto, mas ao conjunto de alguns polissacarídeos, que podem ser hexoses, pentoses e ácidos urónicos, lineares ou ramificados e que em conjunto com celulose, pectina e glicoproteínas, formam a parede celular das células vegetais. (Gomes, 2001)

Na degradação por compostagem, seguem-se então outras fibras mais resistentes, como o são a celulose e outras hemiceluloses, juntamente com outros constituintes como óleos, gorduras e resinas.

Finalmente, as fibras vegetais mais resistentes à decomposição são as lenhinas, que em conjunto com certas graxas e taninos formam o último conjunto de materiais a serem degradados pela compostagem.

O estudo da evolução das fibras vegetais no material que constituiu a pilha de biomassa foi o ponto principal para a determinação de degradação do combustível por compostagem.

O método utilizado para a determinação das fibras vegetais tem como base o método *Van Soest* que se trata de um método económico e eficaz (Mandre, 2005). Na digestão final, foi utilizado o permanganato de potássio, que permite estabelecer a divisão das fracções de cada tipo de fibra em particular. Os aparatos e processos experimentais estão descritos no ponto A.4 do Anexo I.

H. Caracterização de variáveis ambientais

1. *Precipitação*

O processo de tratamento da biomassa por lixiviação utilizado neste trabalho consiste em deixar o material exposto à precipitação. O clima é o factor que mais influencia o decorrer deste processo, sendo por isso essencial a monitorização da precipitação pluviométrica durante todo o período estudado. Desta forma poder-se-á estabelecer uma comparação entre esta variável e todas as outras que se obtêm durante a realização deste trabalho.

Para a monitorização da precipitação foram utilizadas quatro fontes distintas:

a) Pluviómetro manual no terreno de estudo

Para poder quantificar a precipitação que se abateu efectivamente sobre o terreno onde decorreu o estudo, foi colocado um pluviómetro manual a poucos metros da pilha de biomassa. Este pluviómetro, com um diâmetro (D) de 12 cm e a correspondente área superficial de 113 cm², incluiu um reservatório de plástico com uma capacidade de cerca de 2 L que para além de permitir a quantificação da precipitação ocorrida entre os períodos de amostragem, permitiu a recolha de amostras de água da chuva, que serviram como controlo às amostras de lixiviado.

A pluviosidade (P [mm]) corresponde então à relação entre o diâmetro do pluviómetro (D [cm]); com o volume de água recolhido no frasco (V [ml]) e é dada pela equação 2:

$$P = \frac{V \times 1000}{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad \text{Equação 2}$$

b) Estação meteorológica automática na localidade de Roxico

Para possibilitar a monitorização diária da pluviosidade foi instalada uma estação meteorológica automática portátil em Roxico, a localidade mais próxima do terreno onde decorreu este estudo. Este equipamento permite a obtenção de vários dados climáticos em cada hora, mas trata-se de um equipamento com um grau de precisão relativamente baixo.

c) Estação meteorológica automática da Universidade de Aveiro

Para se ter uma fonte mais rigorosa da pluviosidade na região de Aveiro solicitaram-se os dados recolhidos pela estação meteorológica automática da Universidade de Aveiro, que para além de permitirem a discriminação dos dados da precipitação em intervalos de 10 minutos, apresentam um grau de precisão consideravelmente superior à estação automática referida anteriormente.

d) Dados de precipitação do Instituto Nacional da Água (INAG) para a estação automática de Albergaria-a-Velha

O sítio do INAG na internet, disponibiliza uma base de dados relativa aos dados de precipitação recolhidos em estações automáticas espalhadas por todo o país. Aquela que se

encontra localizada mais perto do local onde decorreu este estudo corresponde à estação de Albergaria-a-Velha, localizada a cerca de 4 km de distância.

e) Dados de precipitação de uma estação meteorológica automática em Canelas

Durante a realização deste trabalho, foi possível obter os dados meteorológicos de uma estação automática que trabalhou na localidade de Canelas (a cerca de 2 km do local de estudo) e que funcionou até ao final do ano de 2006.

Tendo em conta que não foi possível dispor de um equipamento de precisão para a monitorização da pluviosidade exactamente no local onde decorreu este estudo, será necessário ter em conta estas cinco fontes descritas e através do cruzamento destes dados estabelecer uma aproximação o mais fiel possível à realidade.

I. Caracterização dos parâmetros do efeito de lixiviação na biomassa

Para poder estudar a evolução dos constituintes de biomassa que são mobilizados pela água da chuva, recolheram-se amostras de lixiviado num tabuleiro de plástico colocado por baixo da pilha.

As amostras foram recolhidas em períodos que se seguiam a quedas de chuva, transferindo-se o líquido para frascos de plástico com 2 L de capacidade. Após cada amostragem, procurou-se a colocação do tabuleiro em diferentes posições por baixo da pilha.

A recolha das amostras de lixiviado foi feita em simultâneo com as amostragens de precipitação e levadas para laboratório para efectuar o estudo do seguinte conjunto de parâmetros químicos.

1. *pH*

O método utilizado, electrométrico, consiste na determinação da actividade dos iões de hidrogénio por medição potenciométrica, usando um eléctrodo padrão de hidrogénio e um eléctrodo de referência.

O equipamento deverá ser devidamente calibrado e deverá ter-se o cuidado de agitar sempre as amostras para assegurar a maior homogeneização possível.

2. Condutividade

A condutividade eléctrica é uma forma rápida de determinar a quantidade de sais presentes nas amostras e assim avaliar de uma forma superficial a sua variância.

Para se ter uma ideia de referência dos valores, a água destilada em laboratório situa-se numa gama de condutividade de $0,5\text{--}3,0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A condutividade aumenta ligeiramente após exposição ao ar ou pelo contacto da água com o seu reservatório.

A determinação da condutividade em laboratório permite ainda estimar a quantidade de sólidos dissolvidos totais presentes numa amostra, multiplicando a condutividade por um factor empírico. Este factor pode variar entre 0,55-0,9, dependendo dos componentes solúveis na água e da temperatura a que se realiza a medição. Factores mais elevados podem ser utilizados para águas salinas ou de caldeiras, enquanto que valores mais baixos corresponderão a situações onde se verifique a presença de hidróxidos ou ácidos livres. Apesar da evaporação das amostras resultar numa alteração de bicarbonato para carbonato, o factor empírico obtém-se dividindo os sólidos pela condutividade para uma água comparativamente constante.

Para o método da condutividade eléctrica foi utilizado um eléctrodo de condutividade com termopar incorporado, que fornece os dados de condutividade em $[\mu\text{S}/\text{cm}]$ para uma temperatura de referência de 25°C .

3. Amónia

Tendo em conta que o azoto é o quarto elemento mais abundante nos seres vivos e que cerca de 70% dos compostos absorvidos pelas plantas são azotados, é essencial monitorizar a sua evolução ao longo deste estudo.

Uma vez que estamos a avaliar um tratamento que procura a mobilização de elementos pela lixiviação da água da chuva, na análise de amostras líquidas devemos centrar-nos essencialmente nos compostos de azoto que são mais móveis e que estejam mais facilmente disponíveis para serem assimilados pelas plantas.

As principais formas de azoto que podem ser absorvidas pelas plantas são os nitratos (NO_3^-) e a amónia (NH_3^+), mas tendo em conta que os nitratos se perdem muito mais facilmente, por lixiviação e desnitrificação, este estudo irá acompanhar o caso específico da evolução da amónia, cujo método de análise química se baseia no método fluorimétrico e nos procedimentos Holmes *et al* (1999), descritos no ponto B.1 do Anexo 1.

4. *Azoto Kjeldhal*

A grande maioria do azoto presente nos solos está contido na matéria orgânica, que é relativamente estável e não está directamente disponível para as plantas. No entanto, uma parte do azoto orgânico pode tornar-se disponível através da mineralização por microorganismos presentes no solo. Neste caso, estamos na presença de espécies de plantas leguminosas, que através de uma associação simbiótica com bactérias do género *Rhizobium* localizadas nas suas raízes, desenvolvem mecanismos que permitem a redução do azoto diatómico (N_2) em amónia, que já é assimilável. Nesta forma, o azoto já pode ser incorporado em vários compostos orgânicos como as proteínas, ácidos nucleicos, clorofilas e reguladores de crescimento, desempenhando, por isso, um papel crucial no crescimento e desenvolvimento da planta.

Para estudar a evolução do azoto orgânico que é arrastado pela água da chuva, foi escolhido o método Kjeldahl, que consiste numa mineralização das moléculas orgânicas por digestão com ácido sulfúrico e na presença de um catalizador converter o azoto orgânico em azoto amoniacal. O procedimento utilizado pode ser encontrado no ponto B.2 referente ao Anexo I deste trabalho e baseou-se no procedimento SM 4500 Norg.B.

5. *Fósforo Total*

O fósforo, um macronutriente das plantas, é um elemento que está em grande parte associado aos mecanismos fotossintéticos, sendo responsável pela formação de vários compostos, dos quais a molécula de ATP. Nas plantas, pode encontrar-se sob forma iónica de HPO_4^{2-} ou $H_2PO_4^-$, em forma livre como fosfato inorgânico ou incorporado em vários compostos orgânicos. O fósforo influencia o crescimento caulinar e radicular, mas em especial o crescimento foliar.

O método utilizado foi feito com base no procedimento do SM 4500 P E, um método colorimétrico com adição de ácido ascórbico, descrito no ponto B.3 do Anexo I.

6. *Cloretos*

O cloro é um elemento muito comum na natureza. Em solução aquosa ocorre enquanto ião cloreto (Cl^-) e os seus sais são solúveis rapidamente, sendo a sua mobilidade no solo elevada e podendo a sua disponibilidade variar muito.

Nas plantas a sua mobilidade também é grande e encontra-se também na forma iónica, ligado a locais de troca.

O método seleccionado para a determinação dos cloretos no lixiviado baseou-se na utilização de um eléctrodo de ião cloreto (PEC, sem data), que para além da prática, permite a obtenção de resultados de forma imediata e directa:

Equipamento:

- Medidor de pH/mV
- Agitador magnético
- Eléctrodo de ião cloreto, Cat. No. CL01501, com electrólito de enchimento

Reagentes:

- Água destilada para lavagem de material e água bidestilada para preparação das soluções.
- 5M NaNO₃ (ISA):
 - Para preparar esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200 ml com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio, NaNO₃.
 - Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.
- Padrão cloreto (Cl⁻), 1000 ppm:
 - Encher com água bidestilada metade de balão volumétrico de 1000 ml e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140 °C.
 - Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.

Procedimento:

- Preparar 100 ml de padrões com concentrações de 1000 ppm, 100 ppm e 10 ppm.
- Colocar os padrões em erlenmeyers de 150 ml, adicionando 2 ml de ISA. Começar com o padrão de concentração mais baixa, agitando e mergulhando o eléctrodo na solução. Registrar o valor em mV quando este estabilizar. Retirar o eléctrodo, lava-lo com água destilada e secar.
- Repetir para uma ordem crescente de concentrações e proceder da mesma forma para as amostras.

Cálculos:

- Determinação das concentrações de ião Cl⁻ com a construção recta de calibração dada pela equação 3:

$$x = \frac{y - b}{m} \quad (ppm) \qquad \text{Equação 3}$$

onde,

y – leitura dada pelo electródo em mV

x – log (concentração em ppm)

7. *Carência Química de Oxigénio*

A carência química de oxigénio permite quantificar o teor de oxigénio consumido na degradação da matéria orgânica, sem presença de microorganismos. Sendo assim, é um método rápido que irá permitir estudar a degradação de matéria orgânica nas amostras de lixiviados recolhidas.

O método utilizado foi o método de refluxo titrimétrico, baseado no procedimento 5220 COD do SM e descrito no ponto B.4 do Anexo I.

8. *Determinação do teor de potássio, sódio, magnésio e cálcio*

Para poder monitorizar o teor de nutrientes mais facilmente mobilizáveis pela água, como são em especial o caso do potássio e sódio, e também de cálcio e magnésio, foram determinadas as concentrações destes metais directamente nas amostras líquidas de lixiviado e a sua comparação com amostras de precipitação.

No sódio e potássio recorreu-se à espectrofotometria de emissão atómica, enquanto que para o cálcio e magnésio foi utilizada a absorção atómica. Os procedimentos estão descritos no ponto B.5 do Anexo I.

9. *Recolha e preparação das amostras de lixiviado*

Para garantir a preservação e evitar a contaminação das amostras, foi necessário proceder a alguns cuidados quer na preparação do material, quer no seu tratamento propriamente dito. Para os vários parâmetros analisados exigem-se diferentes tratamentos das amostras, a que correspondem diferentes períodos em que a preservação está garantida.

De seguida são apresentados os cuidados a ter na preparação do aparato experimental, quer no campo, quer no laboratório:

a) Campo

A recolha de amostras de lixiviação e precipitação é feita em simultâneo e com maior frequência no seguimento das primeiras chuvas a que a biomassa está exposta. Posteriormente, se possível, deverá ter-se pelo menos duas amostragens para as chuvas correspondentes a cada estação sazonal.

Material:

- Dois frascos de 2 L lavados previamente com HCl 1+1
- Recipiente de boca larga para recolha de amostra, lavado com HCl 1+1

Recolha de amostras:

- Precipitação:

A recolha de amostras de precipitação é feita no pluviómetro instalado no terreno, devendo-se transferir todo o volume de água recolhida para um frasco de 2 L.

- Lixiviação:

A recolha de amostras de lixiviado é feita no tabuleiro colocado por baixo da pilha de biomassa e com a ajuda do recipiente de boca larga. Se possível, deve procurar-se encher o frasco de 2 L completamente e no final da amostragem deve esvaziar-se toda a água que ainda se encontre no tabuleiro.

b) Laboratório

Procedimentos e análises a efectuar:

- Até 24h:

- Medir o volume da amostra de precipitação em proveta lavada com HCl 1+1 e determinação da pluviosidade através da equação 2.

- Retirar uma pequena porção das amostras para copos de vidro para determinação de pH (sem reaproveitar).

- Determinação da condutividade

- Determinação da Amónia

- Até 1 mês:

1 – Norg (Método macro-Kjeldahl)

Nota: Neutralizar com NaOH ou KOH

2 – Fósforo total (método ácido ascórbico)

3 – Cloreto (método de eléctrodo de ião cloreto)

4 – CQO (método do refluxo fechado titrimétrico)

- Até 6 meses:

1 – Metais : K , Na, Mg , Ca (Método absorção atómica).

Preservação das amostras:

- Preservação das amostras com volumes preferenciais, materiais dos recipientes de armazenamento, acidificação e outras condições, por tipo de análise, de acordo com as indicações da tabela 1.

Tabela 1: Resumo das condições de armazenamento das amostras, para os diferentes parâmetros analisados.

Parâmetros	Material do recipiente	Volume [mL]	Acidificação	Temperatura [°C]	Observações
Fósforo total	Vidro lavado com HCl 1:1	100	--	--	--
Cloretos	Vidro ou plástico (quimicamente resistentes)	50	--	--	Tapar da luz e não agitar
N-Kjeldahl, CQO	Vidro	500	H ₂ SO ₄ – pH<2	4	--
Metais	Plástico lavado com HNO ₃ 1:1		HNO ₃ 1:1 ou conc. – pH<2	4	--

III. RESULTADOS

A. Caracterização da densidade de biomassa do local de estudo

Sendo este trabalho realizado no âmbito de estudar a composição vegetal das espécies de *Ulex europaeus* e *Ulex micranthus*, e os efeitos provocados pela sua lixiviação com água da chuva, interessa conhecer concretamente, qual a sua disponibilidade no terreno de estudo.

Para tal, foi feita uma amostragem ao longo de transectos, que permitiu a recolha de exemplares de todas as espécies arbustivas encontradas no local e susceptíveis de terem um aproveitamento energético. A medição das suas dimensões e peso permitiram a determinação da densidade de biomassa que encontramos neste local antes do corte de vegetação para a construção da pilha, sendo para isso necessária a conversão dos dados para uma base seca ao ar, eliminando a interferência da humidade nos resultados.

Até se atingir um peso constante no total da biomassa arbustiva presente em cada transecto, foi necessário repetir a amostragem ao longo de cinco transectos, com 22 m de comprimento e 0,20 m de largura.

A densidade de biomassa foi obtida pela divisão do peso médio de cada transecto, pela sua área (4,4 m²), apresentando-se um resumo dos resultados na tabela 2.

Tabela 2: Resumo dos dados recolhidos na amostragem ao longo de transectos, com o respectivo cálculo da densidade de biomassa.

Transecto	Biomassa total bsar [g]				Total
	<i>Ulex europaeus</i>	<i>Ulex micranthus</i>	Ericáceas	Total género <i>Ulex</i>	
1	4474	3242	1231	7716	8947
2	7000	2278	823	9278	10100
3	2676	577	436	3253	3689
4	476	5929	369	6405	6775
5	2443	0	1732	2443	4175
média	3414	2405	918	5819	6737
Densidade de Biomassa [g/m ²]	776	547	209	1323	1531

Os dados da tabela 2, permitem verificar que a espécie *Ulex europaeus* é, das espécies arbustivas, aquela que está efectivamente mais bem representada neste ecossistema, atingindo

776 g/m² em bsar, logo seguida do outro tipo de tojo, *Ulex micranthus*, com 547 g/m² em bsar. Estes dois dados associados, revelam uma densidade global da biomassa do tojo de 1323 g/m², equivalendo a cerca de 1,22 Kg/m² em bs.

A densidade de biomassa das plantas pertencentes ao género *Erica*, não é tão relevante, 209 g/m² em bsar, e como tal, não foram incluídas na pilha de biomassa, nem na análise que se segue.

B. Análise da precipitação pluviométrica

Uma vez que a técnica de lixiviação estudada neste trabalho é largamente influenciada pelas condições meteorológicas, será indispensável avaliar a precipitação pluviométrica que se abateu sobre a pilha de biomassa, e assim relacionar os resultados obtidos para cada parâmetro analisado, com os diferentes momentos de queda de precipitação.

Tendo em conta os objectivos do trabalho, não interessa haver registos muito rigorosos da precipitação pluviométrica. Será mais interessante identificar momentos distintos da queda de chuva e procurar relacioná-los com os momentos de amostragem e os resultados que obtivermos da sua análise.

Como foi anteriormente referido, obtivemos dados de precipitação de várias forma, com aparelhos e precisões distintas e que englobaram diferentes períodos de tempo. Para alguns destes períodos, temos sobreposição de registos, pelo que poderemos ter um maior grau de certeza nos dados disponibilizados. Em outros momentos, apenas está disponível uma fonte, pelo que, na globalidade procurou-se a sua interligação e comparação (tanto quanto possível) e que pode ser mais facilmente observada na forma gráfica.

Para poder relacionar os diferentes dados, estabeleceu-se uma fórmula empírica de relação directa com a precipitação registada no pluviómetro manual, uma vez que se considera que estes dados reflectem as mesmas condições da exposição da pilha de biomassa à precipitação e foram os únicos que foram directamente monitorizados pelas pessoas envolvidas na realização deste trabalho.

A relação entre os volumes recolhidos no pluviómetro manual para intervalos de tempo conhecidos com o somatório dos registos diários relativos ao mesmo intervalo de tempo, para cada uma das outras estações, permitiu o estabelecimento de factores de correlação, para cada uma delas (equação 4). A equação 5, reúne os dados de todas as estações meteorológicas, para as quais é atribuído o factor respectivo, permitindo a obtenção de uma série de valores diários, globais e ponderados, que melhor se ajustam ao local de estudo.

$$f_i = \frac{1}{|P^*_{Pluv} - P^*_i|} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

f_i – Factor de correlação de cada estação meteorológica

P_{Pluv}^* – Precipitação acumulada no Pluviómetro para intervalo de tempo t [mm]

P_i^* – Precipitação acumulada na estação i para o intervalo de tempo t [mm]

Os valores obtidos para cada factor de correlação, tabela 3, atribuem um maior peso à estação meteorológica de Albergaria-a-Velha (que abrangeu todo o espaço de tempo durante o qual durou este trabalho), seguindo-se a estação na Universidade de Aveiro, Canelas e finalmente a estação meteorológica de Roxico.

Tabela 3: Factores de correlação para cada estação meteorológica.

Estação meteorological (i)	f_i
Universidade de Aveiro	0,2183
Albergaria-a-Velha	1,5868
Roxico	0,0448
Canelas	0,2061

$$P_T = \frac{f_{UA} \times P_{UA} + f_{Alb} \times P_{Alb} + f_{Rox} \times P_{Rox} + f_{Can} \times P_{Can}}{f_{UA} + f_{Alb} + f_{Rox} + f_{Can}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

P_T – Precipitação ponderada no terreno de estudo [mm]

P_{UA} – Registos de precipitação da estação meteorológica na Universidade de Aveiro [mm]

P_{Alb} – Registos de precipitação da estação meteorológica de Albergaria-a-Velha [mm]

P_{Rox} – Registos de precipitação da estação meteorológica no Roxico [mm]

P_{Can} – Registos de precipitação da estação meteorológica de Canelas [mm]

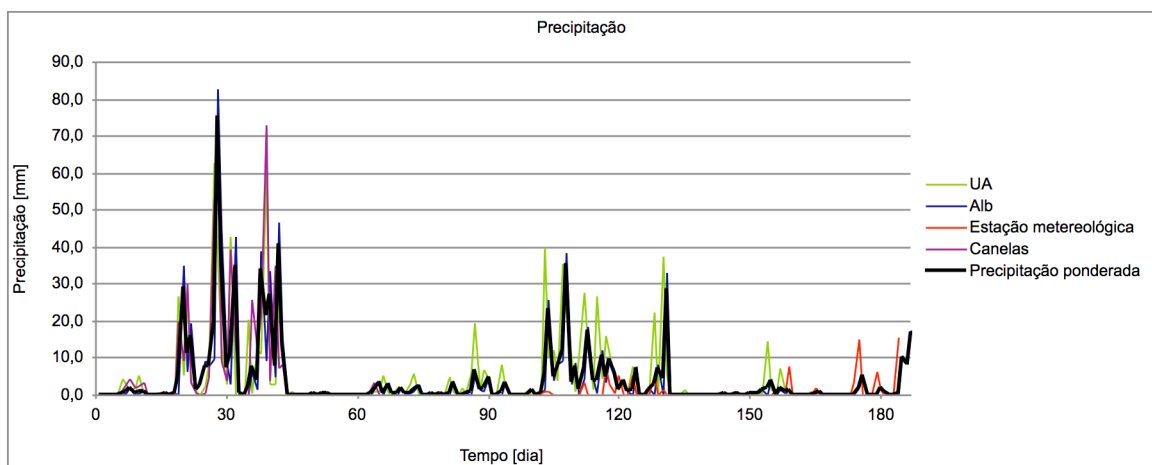


Figura 10 – Representação gráfica das séries de dados de precipitação diária, no intervalo de tempo em que decorreu a realização deste trabalho.

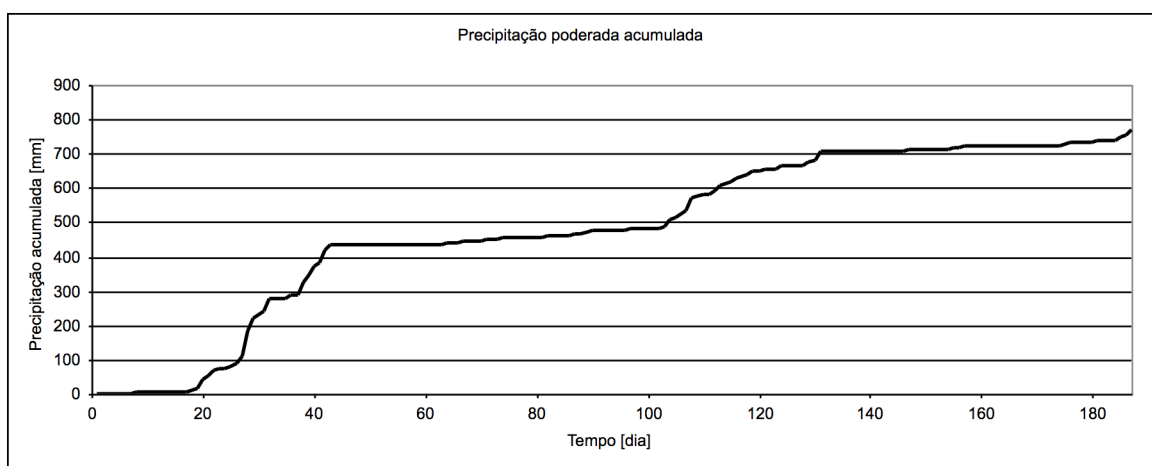


Figura 11 – Dados de precipitação acumulados no intervalo de tempo em que decorreu a realização do estudo de lixiviação.

Observando o gráfico da precipitação acumulada, figura 10, podemos identificar facilmente dois períodos de pluviosidade mais intensiva que marcam este estudo, nomeadamente entre o dia nº 19 e o dia 44, e o outro que tem início entre à volta do dia nº100 e que dura até ao dia nº 130.

Tendo em conta que as análises à biomassa foram efectuadas recolhendo pequenas fracções das mesmas amostras, temos alguns momentos para os quais interessa analisar os dados de precipitação com maior detalhe.

A primeira amostragem foi feita no dia 28 de Outubro de 2006, que coincidiu com a construção da pilha. Neste ponto, a biomassa estava um pouco molhada, havendo registos de uma ligeira precipitação nos dias antecedentes.

O momento de recolha de amostras que se seguiu, corresponde ao 25º dia a partir do início da experiência, sucedendo a um período em que terá ocorrido precipitação a partir do dia nº 19, com

registos diários que atingiram 35 mm, pelo que neste dia, a vegetação encontrava-se bastante encharcada.

Até ao momento seguinte de amostragem de exemplares de biomassa, dia nº 94, temos um intervalo de tempo que ultrapassou 2 meses. Pelo meio, foram recolhidas várias amostras de lixiviado (dia nº 29, 33, 40, 45, 68 e 88), estando as primeiras três associadas a um período onde se registaram quedas de precipitação bastante intensas. De facto, no dia nº 28 foi registado na estação meteorológica de Albergaria-a-Velha, o máximo de precipitação diária de todo o período de estudo, atingindo uma altura de água de 82,5 mm. A queda de chuva intensa prolongou-se até ao dia nº 44, onde a partir do qual, e até à data da amostragem de biomassa seguinte, apenas há quedas de precipitação isoladas e pouco significativas.

Este período de chuvas intensas poderá ter susceptibilizado a vegetação à libertação mais intensiva de algumas das suas propriedades, pelo que estes eventos deverão ser considerados na análise dos parâmetros relativos às amostras de lixiviado e biomassa.

A partir do dia nº 95, voltou a existir um intervalo de 2 meses até se repetir nova amostragem de biomassa, mas durante o qual se procedeu à recolha de lixiviado após algumas chuvadas mais fortes, quer em intensidade, quer em duração (dia nº 110 e 112). Os registos indicam o período de um mês bastante chuvoso (entre dia nº 103 e 135), com precipitações muito frequentes, na ordem dos 30 mm/dia. Até ao dia de recolha de novos exemplares de vegetação, dia nº 151, atravessou-se um período seco de cerca de 20 dias, registando-se somente uma pequena queda de chuva na véspera, de apenas 0,5 mm.

O último conjunto de amostras de biomassa foi feita no dia 3 de Maio de 2007 e corresponde ao dia nº 187 desde o início do processo de lixiviação. Distancia-se um mês do momento de amostragem que o precedeu, mas para o qual, no total apenas se registou a queda de 67,8 mm de precipitação.

C. Resultados da caracterização de parâmetros da biomassa

De seguida serão apresentados os resultados da análise feita a parâmetros para caracterizar a composição das amostras de biomassa recolhidas a partir da pilha que foi exposta à lixiviação provocada pela acção da água da chuva.

Procurou-se identificar os momentos que marcam a sua evolução temporal, e quando possível a sua comparação com eventos de precipitação.

Os dados estão discriminados por fracção verde e castanha das plantas, pretendendo-se a sua caracterização e relacionamento dos parâmetros analisados com a presença de compostos vegetais que são característicos de cada uma das partes.

Para facilitar a interpretação dos resultados, são apresentados os dados principais de cada análise na forma de tabelas, remetendo-se todos os restantes para anexos. São ainda

apresentados gráficos com as informações recolhidas, agregadas por espécie e tamanho dos exemplares amostrados e as suas fracções respectivas.

Inicialmente introduzem-se as informações relativas à humidade e produção de cinzas nas amostras, bem como as formas utilizadas para a conversão dos resultados para os parâmetros que se seguem.

1. *Determinação do Peso seco a 105°C*

Depois de cada amostragem de biomassa, a vegetação foi levada para o laboratório, onde se procedeu à sua secagem ao ar. Depois de permanecerem em caixas de cartão destapadas durante o tempo necessário até que se deixasse de observar variações no seu peso, as amostras foram secas na estufa a 105 °C, para a remoção do restante teor de humidade que ainda tivessem. Todo este processo foi acompanhado de perto e o registo do peso em cada uma destas etapas, permitiu a determinação da humidade total das amostras, através da equação 8.

Como seria de esperar, a humidade total na vegetação está inerentemente ligada às condições ambientais que antecederam o momento da sua recolha. Assim, na figura 12, podemos observar que a quantidade de água nas amostras está directamente relacionada com a ocorrência de precipitação sobre a pilha de biomassa.

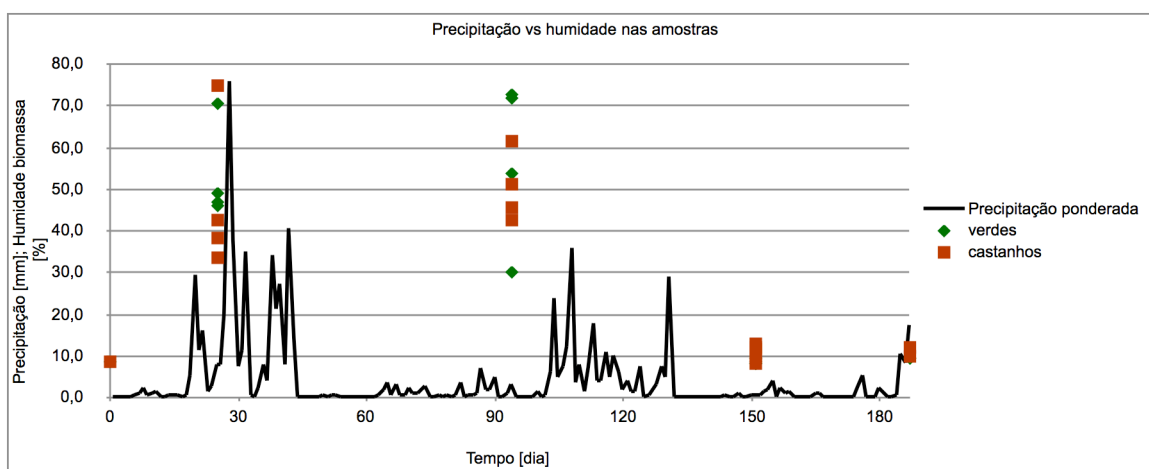


Figura 12 – Comparação dos registos de precipitação com a humidade nas fracções verdes e castanhas da biomassa amostrada.

Tendo em conta os objectivos deste trabalho, era importante estabelecer uma base comum para permitir a comparação dos resultados dos vários parâmetros de biomassa analisados. Assim, foi definida a base seca a 105 °C como o elemento comum para todas, incluindo aquelas que foram directamente realizadas a partir de base seca ao ar. Para tal, usou-se a equação 7 do anexo I, através da qual se converteram os pesos em base seca ao ar, para base seca a 105 °C. O teor de humidade contido nas amostras secas ao ar não apresentou grandes variações, quer entre as

diferentes fracções de biomassa, quer com o evoluir do tempo, representando um valor estável que ronda os 21 % de água.

2. *Determinação do Teor de Cinzas a 550°C nas amostras de biomassa*

As cinzas de resíduos vegetais, são compostas na grande maioria por minerais inorgânicos, havendo uma pequena fracção de compostos orgânicos resultantes de combustão incompleta.

Sabe-se que é possível encontrar um pouco de todos os elementos nas cinzas, mas em pequenas quantidades, mesmo no caso do azoto que é volatilizado durante a combustão.

A constituição principal dos minerais na cinza é composta por uma mistura de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos dos catiões de formação base. Alguns dos óxidos e hidróxidos nas cinzas são facilmente dissolvidos na água, produzindo fortes reacções alcalinas. (Ljung & Nordin, 1997).

Neste trabalho, o teor de cinzas foi determinado com a incineração das amostras de biomassa a 550°C e os resultados obtidos, representados na tabela 52 do anexo II, revelam uma ténue tendência para a diminuição da produção de cinzas com a evolução temporal e com maior incidência na fracção verde. Estes resultados podem ser interpretados como uma melhoria das condições de combustão e como consequência do processo de lixiviação pela água da chuva.

Numa perspectiva global, para a fracção de verdes o teor de cinzas médio foi de 1,5 % em bs, e para a fracção de castanhos 0,8 % em bs.

Existem diversos modelos matemáticos utilizados na determinação aproximada do poder calorífico superior de biocombustíveis (PCS), tendo como base resultados da análise elementar, teor de cinzas e elementos voláteis. No trabalho de Parikh *et al* (2004), são apresentados alguns destes modelos, e podendo ser utilizado o modelo de Jimenez e Gonzalez (1991), indicado na equação 6:

$$PCS = -10814,08 + 313,3T \quad \text{Equação 6}$$

onde,

PCS – Poder calorífico superior [MJ/Kg]

T – Teor de elementos volatilizáveis [%]

Tendo em conta o teor de cinzas desta biomassa, teremos que o teor de voláteis rondará os 99 %, o que permite obter um poder calorífico superior de aproximadamente 20 MJ/Kg, que corresponde aos mesmos valores referidos na bibliografia para este tipo de vegetação, e apontados como viáveis para o seu aproveitamento numa central energética (Regueira *et al*, 2003). Em virtude da produção de cinzas ser ligeiramente superior na fracção de verdes, podemos

concluir, com este modelo, o potencial calorífico da fracção de castanhos será por isso também maior.

3. Nutrientes

Como foi referido, este estudo procurou a caracterização de várias propriedades da biomassa e tendo em conta que podemos encontrar nutrientes nas espécies vegetais, disponíveis em diferentes formas, será interessante a sua caracterização individual para que no final se possam retirar conclusões relativas ao modo como estão relacionadas.

Inicialmente são analisadas as formas solúveis daqueles elementos que deverão ser mais facilmente mobilizados pela água da chuva, seguindo-se a caracterização da composição integral nas amostras de biomassa, para estes e para outros nutrientes considerados mais estáveis.

c) Elementos solúveis

(i) Cloretos

A determinação do teor de cloretos (Cl^-) solúveis na biomassa partiu de um processo de extracção deste e outros elementos, num meio aquoso e com aquecimento. Terminado este procedimento, recorreu-se ao uso de um eléctrodo selectivo para a determinação da sua concentração em padrões e amostras.

Foi elaborada uma recta de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 1 a 1000 ppm de Cl^- , em função da diferença de potencial que registaram. A relação linear destes valores, ilustrada na figura 13, revelou um bom ajuste ($r^2=0,9998$) e uma boa resposta a esta gama de concentrações.

Tabela 4: Dados do eléctrodo de ião cloreto para os padrões utilizados.

Concentração do padrão [mg/L]]	Potencial [mV]
1	290
10	254
100	201
1000	145,7

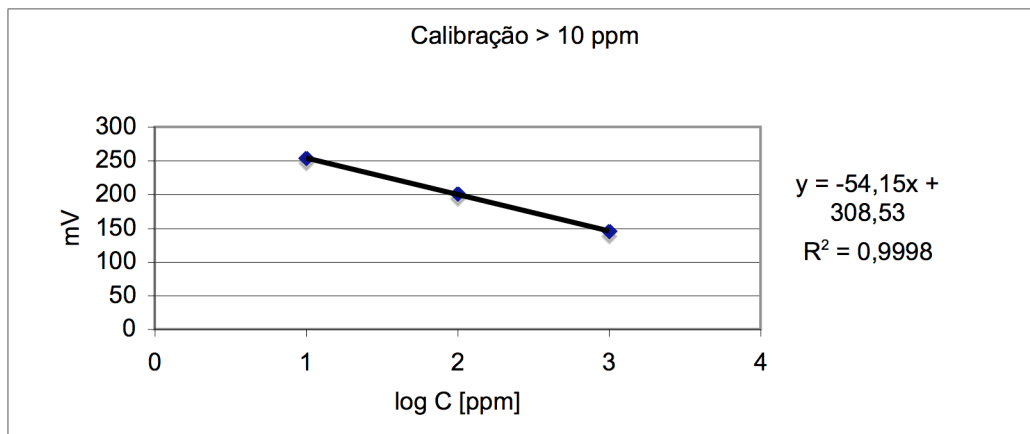


Figura 13 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de cloretos solúveis.

Relativamente às oito amostras analisadas, temos exemplares retirados desde a altura de construção da pilha de biomassa, até aos últimos dias em que se estudou o processo de lixiviação. Para analisar os resultados obtidos iremos fazer uma relação para as plantas pertencentes às duas espécies de *Ulex europaeus* e *Ulex micranthus*, fazendo a distinção entre as fracções verdes e fracções castanhas, procurando verificar quais as principais diferenças na sua constituição e procurando igualmente detectar qualquer tipo de evolução dos dados recolhidos, em função do tempo.

Tabela 5: Dados usados na determinação do teor de cloretos solúveis em amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Peso bs [g]	Potencial [mV]	Cl ⁻ solução [ppm]	Cl ⁻ biomassa bs [%]
U.m.	Verde	15	0	0,9390	224	36,405	0,39
	Castanha			0,9632	228	30,712	0,32
U.e.	Verde	22	25	0,9855	205	81,656	0,83
	Castanha			0,9504	232	25,909	0,27
U.e.	Verde	15	25	0,9979	208	71,877	0,72
	Castanha			0,9330	236	21,857	0,23
U.m.	Verde	16	94	1,0451	229	29,433	0,28
	Castanha			0,8961	224	36,405	0,41
U.e.	Verde	20	94	1,0591	235	22,806	0,22
	Castanha			0,9966	235	22,806	0,23
U.m.	Verde	20	151	0,9242	248	13,122	0,14
	Castanha			0,9222	257	8,950	0,10
U.e.	Verde	20	187	0,9841	253	10,609	0,11
	Castanha			1,0542	266	6,105	0,06
U.m.	Verde	14	187	0,9139	254	10,168	0,11
	Castanha			1,0794	254	10,168	0,09

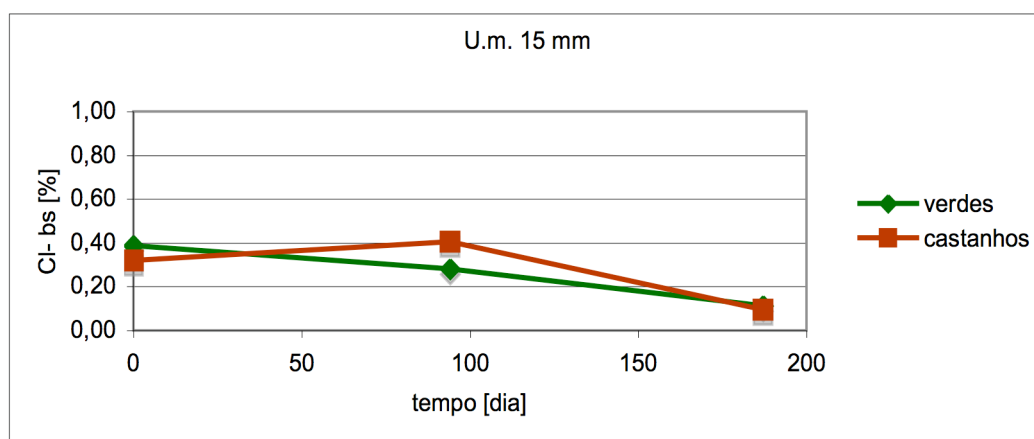


Figura 14 – Teor de cloretos solúveis na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.

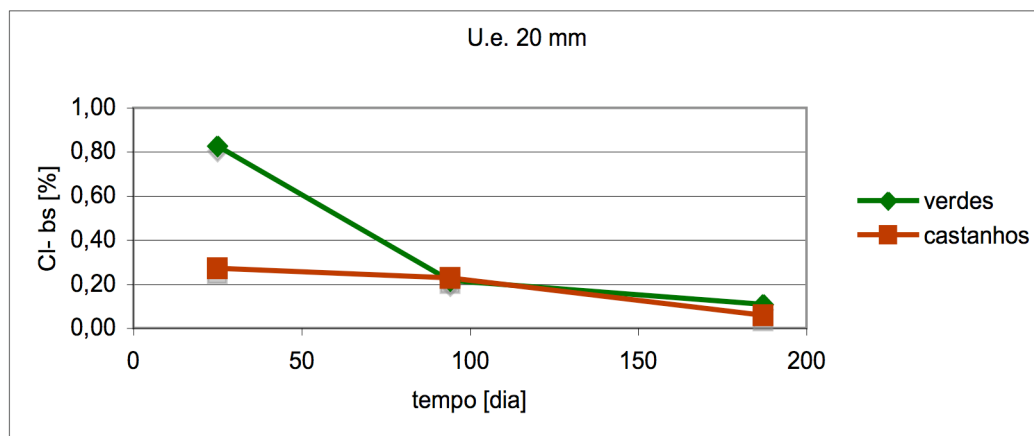


Figura 15 – Teor de cloretos solúveis na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.

A análise do teor de cloretos para as amostras das duas espécies e diferentes tamanhos, revela uma evolução aparentemente semelhante nos dois casos. Não existem grandes diferenças entre as fracções verdes e castanhas das plantas, mas em ambos os casos, observa-se uma tendência para a diminuição da concentração destes elementos nas plantas, o que parece reflectir o efeito da lixiviação deste elemento, que se sabe ser solúvel em água e susceptível de ser mobilizado. Esta característica parece acentuar-se mais na fracção verde dos exemplares amostrados, em parte pelas maiores concentrações nela registadas (diminuição de 0,72 % em bs, na fracção verde de amostras de *Ulex europaeus*, durante os 6 meses de lixiviação).

Relativamente à diferença entre as duas espécies de plantas analisadas, na tabela 5 verificamos que as duas concentrações mais elevadas de cloretos correspondem aos dois exemplares pertencentes à espécie de *Ulex europaeus* recolhidos na parte inicial da experiência (0,83 ppm para o exemplar com diâmetro 22mm e 0,79 ppm para o exemplar com 15mm). Este facto poderá estar relacionado com a existência de compostos de cloro nas folhas e espinhos, já que se trata de um elemento que estará directamente envolvido na fotossíntese e transpiração, encontrando-se em quantidades significativas nos estomas e locais de transferência das plantas (Marschner, 1995).

(ii) Potássio

O potássio (K) é um nutriente essencial das plantas e sendo o quinto elemento mais abundante depois do carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, será interessante conhecer qual a predominância que tem na gama de amostras seleccionada para este estudo. (Ferreira, 2000)

A extracção dos elementos solúveis em água da biomassa possibilitou a determinação do teor de potássio solúvel na biomassa.

Depois da extracção na autoclave, procedeu-se à leitura da emissão atómica de uma gama de padrões com concentrações compreendidas entre 0,10 a 10,00 ppm de K.

Os dados obtidos para a construção de uma recta de calibração apresentam um bom ajuste linear ($r^2=0,993$) e com um declive que permite revelar uma resposta aceitável do equipamento ($m=0,0949$).

Tabela 6: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de potássio solúvel, para um comprimento de onda de 766,5 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Intensidade média
0,00	0,000
0,10	0,006
0,50	0,025
2,00	0,184
4,00	0,385
10,00	0,939

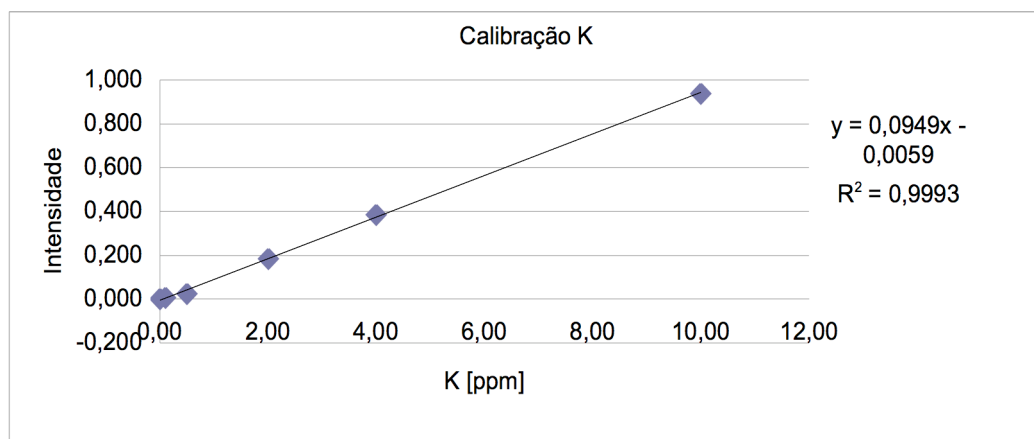


Figura 16 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de potássio solúvel.

Tabela 7: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação do teor de potássio solúvel em amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 766,5 nm.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Peso bs [g]	Intensidade média	Factor diluição	K solução [ppm]	K biomassa bs [%]
U.m.	Verdes	15	0	0,9305	0,990	5	52,876	0,57
	Castanhos			0,9657	0,600	5	33,662	0,35
U.e.	Verdes	22	25	0,9389	0,646	20	138,385	1,47
	Castanhos			0,9355	0,469	5	25,523	0,27
U.e.	Verdes	15	25	0,9422	0,399	20	87,302	0,93
	Castanhos			0,9612	0,437	5	24,068	0,25
U.m.	Verdes	16	94	0,9319	0,669	5	35,863	0,38
	Castanhos			0,9011	0,619	5	33,311	0,37
U.e.	Verdes	20	94	0,9355	0,327	5	17,780	0,19
	Castanhos			0,9104	0,192	5	10,573	0,12
U.m.	Verdes	20	151	0,9400	0,169	5	9,488	0,10
	Castanhos			0,9485	0,228	5	12,863	0,14
U.e.	Verdes	20	187	0,9333	0,141	5	7,983	0,09
	Castanhos			0,9545	0,213	5	12,052	0,13
U.m.	Verdes	14	187	0,9311	0,279	5	15,409	0,17
	Castanhos			0,9475	0,396	5	21,695	0,23

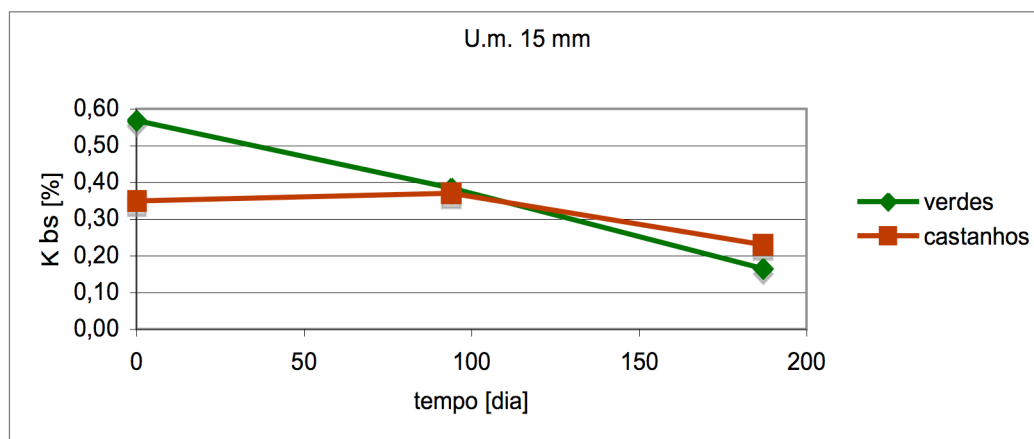


Figura 17 – Teor de potássio solúvel na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.

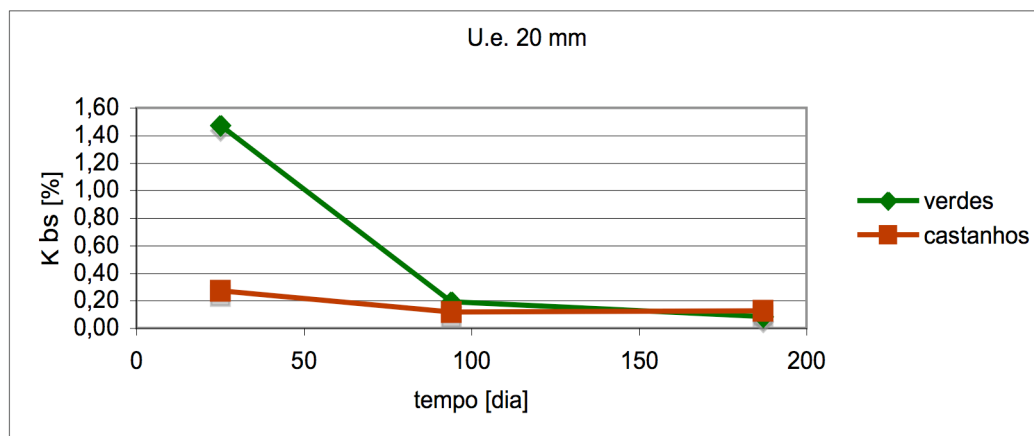


Figura 18 – Teor de potássio solúvel na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.

Na análise do gráfico da figura 18, verificamos que o teor de potássio obtido na primeira amostra do exemplar de *Ulex europaeus* com 22 mm de diâmetro é muito mais elevado que as restantes, 1,47 ppm. Os resultados da tabela 7 permitem verificar que outra planta da mesma espécie, recolhida no mesmo dia, mas com um diâmetro menor, apresenta o segundo maior valor de todo o conjunto das amostras (0,93 ppm K). Estes dados levam a crer que as partes verdes das plantas desta espécie terão concentrações de potássio bastante elevadas, denotando-se uma tendência decrescente nas amostras posteriores, o que parece evidenciar o efeito da lixiviação no material (na fracção verde das plantas pertencentes à espécie *Ulex europaeus* verificou-se uma redução de 1,38 % em bs).

Perante estes dados, podemos verificar que no final da experiência o teor de potássio solúvel nas amostras de biomassa não foi além dos 0,2 % em bs, pelo que podemos afirmar que o processo de lixiviação permite a remoção de grande parte deste elemento na forma solúvel, com particular destaque nas fracções verdes das plantas, o que sob o ponto de vista da combustão da biomassa para aproveitamento energético, poderá contribuir para a minimização do poder corrosivo dos gases que resulta da sua associação com cloretos, durante a combustão (Jenkins *et al*, 2003).

(iii) Sódio

A determinação do teor de sódio (Na) solúvel nas amostras de biomassa foi feito de forma análoga à do teor de potássio solúvel. No entanto, foi necessário prevenir eventuais contaminações pelo uso de materiais de vidro. A determinação deste elemento envolveu novamente a espectrofotometria de emissão atômica, onde obtivemos leituras de intensidades para uma gama de padrões com concentrações de 0,20 a 4,00 ppm Na.

Como podemos observar pela figura 19, os dados recolhidos apresentam um bom ajuste a uma regressão linear ($r^2=0,9957$), tendo sido estabelecida uma recta que denota uma boa resposta do equipamento para a gama de padrões seleccionada.

Tabela 8: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de sódio solúvel, para um comprimento de onda de 589 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Intensidade média
0,00	-0,011
0,20	0,027
0,40	0,097
1,00	0,234
2,00	0,487
4,00	0,877

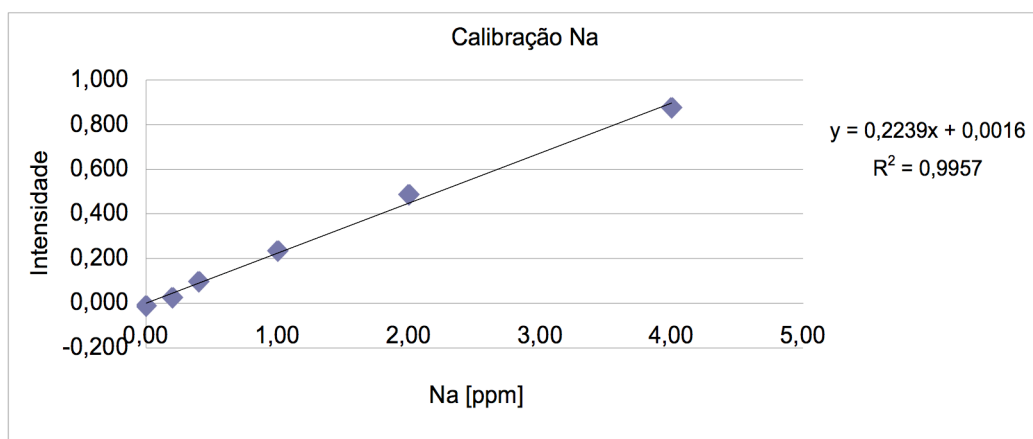


Figura 19 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de sódio solúvel.

Tabela 9: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação do teor de sódio solúvel em amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 589 nm.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Peso bs [g]	Intensidade média	Factor de diluição	Na solução [ppm]	Na biomassa bs [%]
U.m.	Verdes	15	0	0,9305	0,890	5	19,918	0,21
	Castanhos			0,9657	0,677	5	15,853	0,16
U.e.	Verdes	22	25	0,9389	0,749	5	16,764	0,18
	Castanhos			0,9355	0,609	5	13,818	0,15
U.e.	Verdes	15	25	0,9422	0,648	5	14,723	0,16
	Castanhos			0,9612	0,795	10	36,421	0,38
U.m.	Verdes	16	94	0,9319	0,353	5	7,899	0,08
	Castanhos			0,9011	0,693	5	15,579	0,17
U.e.	Verdes	20	94	0,9355	0,609	5	13,734	0,15
	Castanhos			0,9104	0,889	5	20,019	0,22
U.m.	Verdes	20	151	0,9400	0,220	5	5,025	0,05
	Castanhos			0,9485	0,316	5	7,302	0,08
U.e.	Verdes	20	187	0,9333	0,091	5	2,076	0,02
	Castanhos			0,9545	0,268	5	6,223	0,07
U.m.	Verdes	14	187	0,9311	0,218	5	4,966	0,05
	Castanhos			0,9475	0,536	5	12,198	0,13

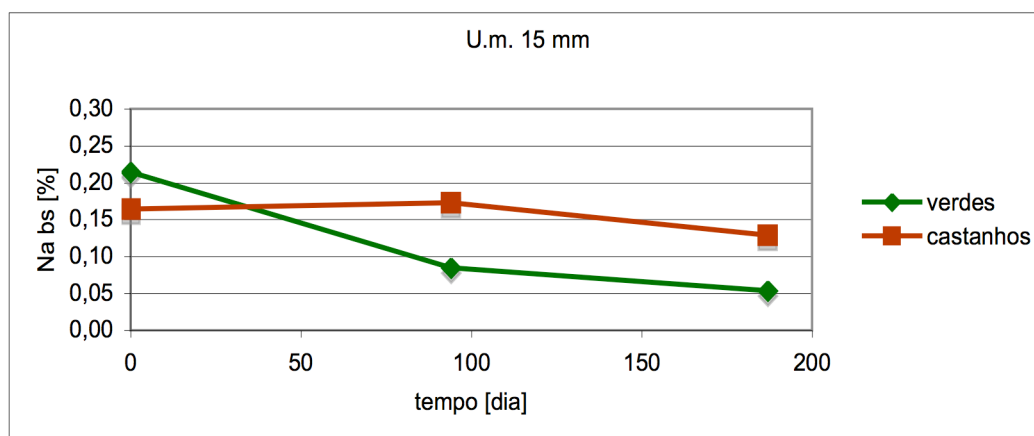


Figura 20 – Teor de sódio solúvel na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.

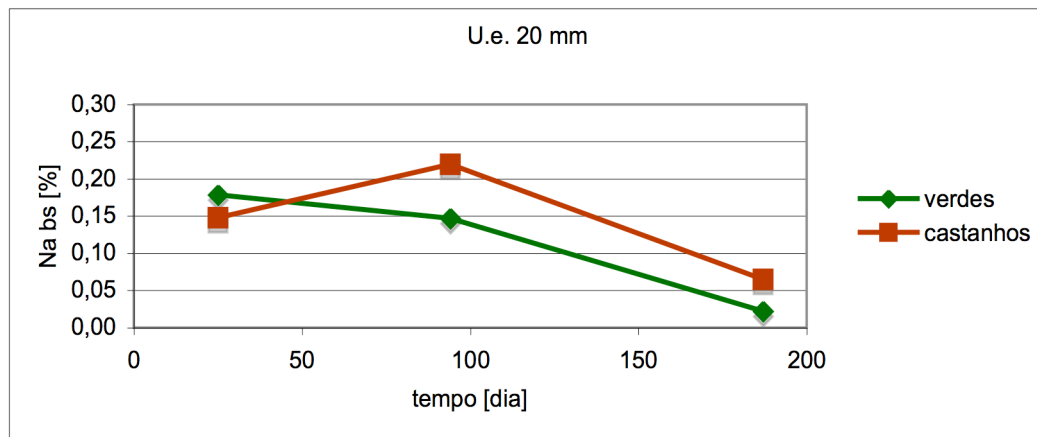


Figura 21 – Teor de sódio solúvel na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.

A análise do teor de sódio solúvel em água nas amostras de biomassa seleccionadas não revelou grandes diferenças entre as fracções verdes e secas das plantas, no início ou no fim da experiência. Ainda assim, é possível verificar que no caso das plantas apresentadas nos gráficos das figuras 20 e 21, o teor de sódio na parte inicial da experiência era maior no caso das fracções verdes, passando esta situação a inverter-se a partir do momento de amostragem intermédio. Estes dados parecem indicar que estas partes das plantas terão concentrações mais elevadas de sódio solúvel sendo mobilizado mais facilmente durante as primeiras chuvas. Isto estará relacionado com o facto de este ser um nutriente importante nas folhas e rebentos das plantas, responsável em parte pela sua suculência, que ajuda a aumentar a área disponível à fotossíntese e à presença de maior número de estomas activos (Marschner, 1995)

As suas particularidades tornam-no um nutriente mineral extremamente móvel e susceptível de ser lixiviado pela precipitação.

Esta parece ser uma técnica eficiente na remoção do sódio solúvel da fracção verde da vegetação (0,16 % em bs nos dois conjuntos de amostras), sobrando no final menos de 0,05 % em bs. Na fracção de castanhos, a lixiviação parece ser menos eficaz, em grande parte pela menor presença de sódio solúvel nas amostras.

Comparativamente, verificamos que o processo de remoção do sódio parece ser mais demorado que no caso dos cloretos, uma vez que a maior redução se verificou na última amostragem, ao fim de 6 meses.

Tendo em conta o seu uso na produção de energia, o tratamento deste tipo de biomassa por lixiviação com água da chuva, parece ser uma medida útil na remoção de sódio solúvel, com benefícios semelhantes aos indicados no caso do potássio.

d) Elementos não solúveis

(i) Potássio

Depois de determinado o teor de potássio (K) solúvel na biomassa será interessante conhecer o teor total deste elemento nas amostras, e através do seu relacionamento, procurar determinar até que ponto a lixiviação consegue a sua remoção.

Para proceder a esta análise, recorreu-se a uma digestão das amostras em meio ácido, que em princípio permitirá a solubilização deste elemento na sua quase totalidade.

A determinação das concentrações de potássio nestas soluções foi efectuada por espectrofotometria de absorção atómica. Na calibração, figura 22, utilizou-se uma gama de padrões de 0,10 a 10,00 ppm de K, os quais foram digeridos nas mesmas condições das amostras. As suas leituras revelaram uma resposta aceitável do equipamento, com um razoável ajuste linear ($r^2=0,9835$).

Tabela 10: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de potássio, para um comprimento de onda de 766,5 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Intensidade média
0,00	-0,002
0,10	0,009
0,50	0,055
2,00	0,251
4,00	0,479
10,00	0,924

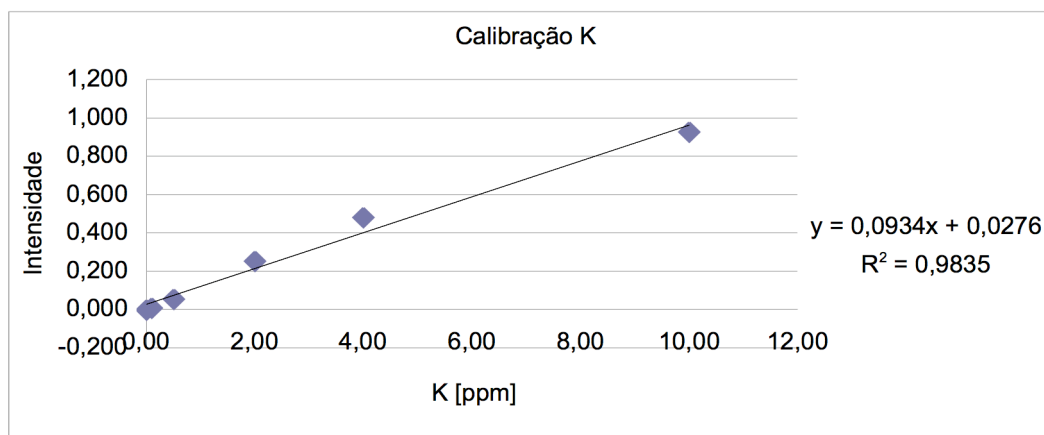


Figura 22 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de potássio.

Tabela 11: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação do teor de potássio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 766,5 nm.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Intensidade média	Factor de diluição	K solução [ppm]	K biomassa bs [%]
U.m.	Verdes	15	0	0,620	5	31,419	0,64
	Castanhos			0,400	5	19,853	0,43
U.e.	Verdes	22	25	0,196	25	45,386	0,91
	Castanhos			0,264	5	12,693	0,27
U.e.	Verdes	15	25	0,221	5	10,393	0,22
	Castanhos			0,340	5	16,677	0,33
U.m.	Verdes	16	94	0,450	5	22,468	0,48
	Castanhos			0,442	5	22,065	0,44
U.e.	Verdes	20	94	0,318	5	15,501	0,33
	Castanhos			0,196	5	9,077	0,18
U.m.	Verdes	20	151	0,264	5	12,693	0,26
	Castanhos			0,221	5	10,393	0,23
U.e.	Verdes	20	187	0,155	5	6,936	0,15
	Castanhos			0,177	5	8,094	0,17
U.m.	Verdes	14	187	0,267	5	12,815	0,27
	Castanhos			0,272	5	13,079	0,28

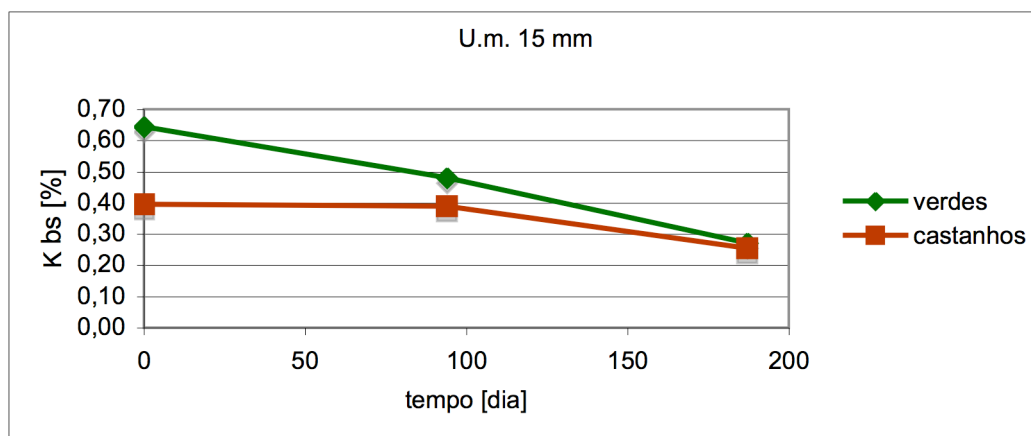


Figura 23 – Teor de potássio na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.

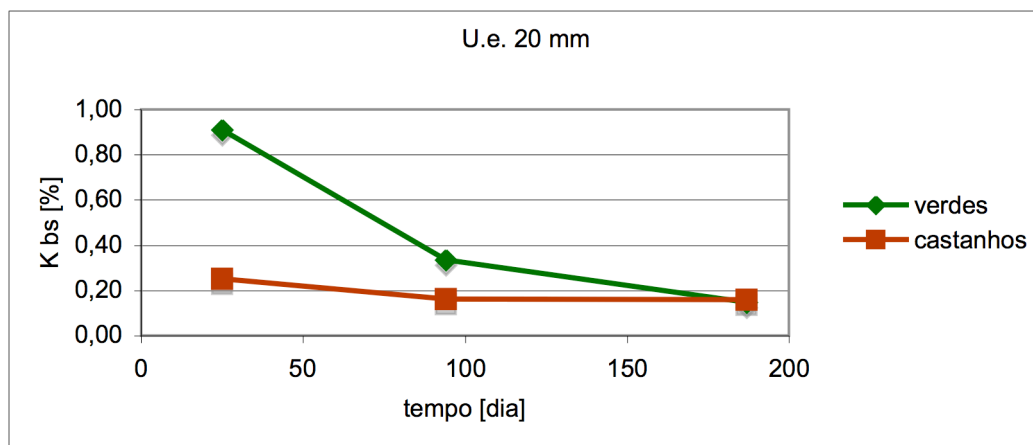


Figura 24 – Teor de potássio na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.

O teor de potássio extraído em meio ácido foi muito próximo das concentrações de potássio solúvel nas amostras, encontrando-se de uma forma geral, mais alto em apenas 10% em bs. Esta relação indicia a importância que a forma solúvel representa no conteúdo global deste elemento.

Como os dados da bibliografia faziam antever, a lixiviação com água da chuva revelou-se um método eficaz na remoção deste nutriente da pilha de biomassa. A tendência decrescente do teor de potássio nas amostras com a evolução temporal é evidente, verificando-se uma supremacia do teor de potássio nas fracções verdes correspondentes ao início da experiência, seguindo-se uma fase de atenuação, até se igualarem praticamente no final.

Este parece ser um efeito da lixiviação no material, que terá removido grande parte do potássio, especialmente nas folhas (0,75 % em bs, de redução na espécie *Ulex europaeus*), onde se sabe que é um importante activador de enzimas, influenciando processos bioquímicos como a síntese de clorofila, a fotossíntese, respiração e síntese de proteínas. É ainda conhecido o papel que desempenha em mecanismos de turgescência, quer no crescimento celular, quer em movimentos dos estomas e das folhas nas plantas, daí a sua predominância na fracção verde das amostras de biomassa recolhidas. As elevadas perdas iniciais estarão relacionadas com o facto do potássio não fazer parte de nenhum composto orgânico estável, estando presente enquanto catião livre monovalente, e estabelecido como o nutriente mais móvel (Robb e Pierpoint, 1983; Figueira, 2000).

(ii) Sódio

À semelhança do que foi feito para o potássio, este trabalho visou também o estudo das diferentes formas de sódio (Na) na biomassa lixiviada. A partir da digestão das amostras em meio ácido, procurou-se extrair a quase totalidade de sódio, possibilitando a determinação do seu teor global e estabelecer a comparação com a extracção com água na autoclave.

A recta de calibração obtida para uma gama de padrões de 0,40 a 4,00 ppm, voltou a revelar uma resposta aceitável do aparelho, embora a aproximação linear não tenha sido tão boa como anteriormente ($r^2=0,9899$).

Tabela 12: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de sódio, para um comprimento de onda de 589 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Intensidade média
0,00	0,013
0,40	0,100
1,00	0,347
2,00	0,591
4,00	1,043

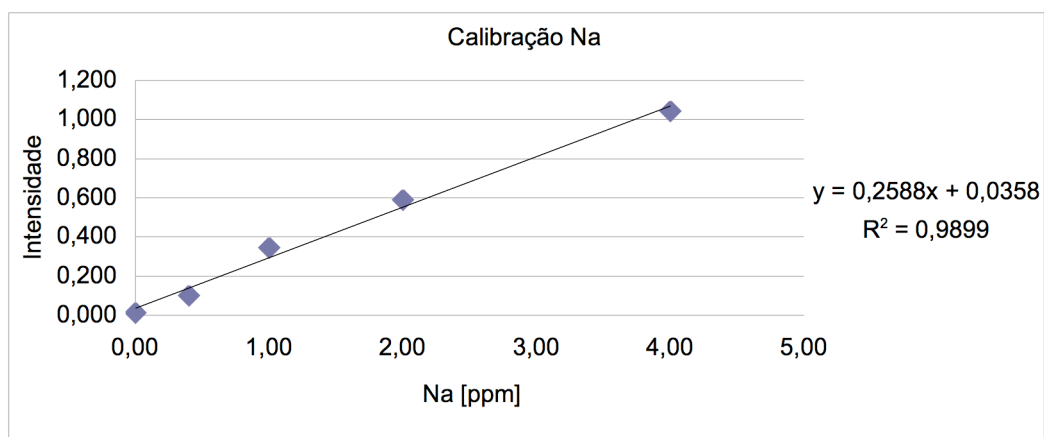


Figura 25 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de sódio.

Tabela 13: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação do teor de sódio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 589 nm.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Intensidade média	Factor de diluição	Na solução [ppm]	Na biomassa bs [%]
U.m.	Verdes	15	0	0,793	5	14,552	0,30
	Castanhos			0,676	5	12,314	0,27
U.e.	Verdes	22	25	0,675	5	12,301	0,25
	Castanhos			0,643	5	11,689	0,25
U.e.	Verdes	15	25	0,847	5	15,591	0,33
	Castanhos			0,760	5	13,927	0,27
U.m.	Verdes	16	94	0,501	5	8,980	0,19
	Castanhos			0,702	5	12,811	0,25
U.e.	Verdes	20	94	0,812	5	14,922	0,32
	Castanhos			0,793	5	14,565	0,29
U.m.	Verdes	20	151	0,566	5	10,223	0,21
	Castanhos			0,407	5	7,169	0,16
U.e.	Verdes	20	187	0,292	5	4,976	0,11
	Castanhos			0,346	5	6,015	0,13
U.m.	Verdes	14	187	0,635	5	11,536	0,24
	Castanhos			0,643	5	11,689	0,25

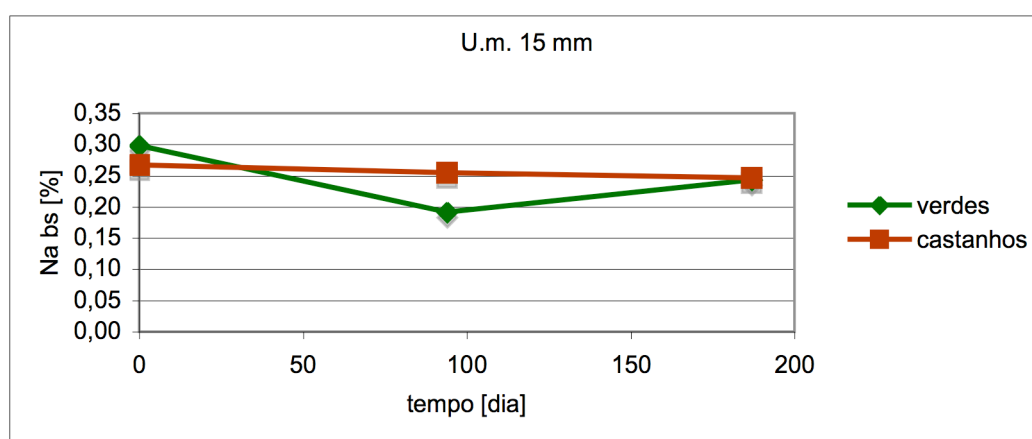


Figura 26 – Teor de sódio na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.

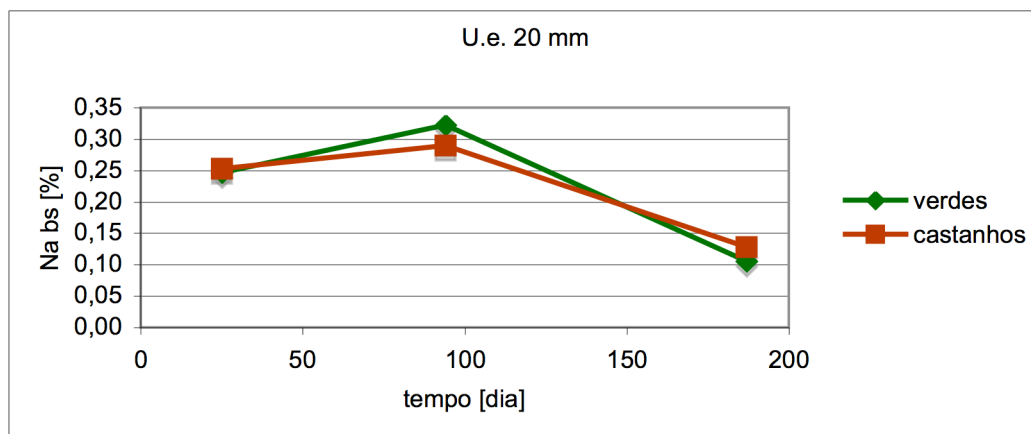


Figura 27 – Teor de sódio na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.

O teor total de sódio extraído das amostras de biomassa foi, em regra geral, um pouco superior ao teor de sódio solúvel (cerca de 5% em base seca). Estes dados significam que grande parte do sódio presente na vegetação, encontra-se disponível na forma solúvel e estando por isso, susceptível a ser removido por lixiviação. Nos casos em que se verificou uma situação inversa (por exemplo no exemplar de *Ulex europaeus* de 15 mm de diâmetro), o teor de sódio solúvel nunca excedeu grandemente o teor de sódio extraído em meio ácido, pelo que estas situações dever-se-ão provavelmente a pequenos erros experimentais, contaminações ou até à própria sensibilidade dos métodos utilizados.

Uma vez mais, verificou-se uma homogeneidade nas concentrações de sódio das fracções secas e verde, repetindo-se a tendência decrescente com o passar do tempo, com maior destaque nos exemplares de *Ulex europaeus* com diâmetros entre 20 e 22 mm.

Para o período estudado, o tratamento da biomassa por lixiviação revelou-se mais eficaz para a espécie *Ulex europaeus*, com reduções na ordem dos 0,10 a 0,15 % em bs, e no caso da espécie *Ulex micranthus* não foi além dos 0,5 a 0,10% em bs.

(iii) Cálcio

O cálcio (Ca) é um macronutriente que desempenha funções estruturais nas plantas, encontrando-se em elevadas concentrações nas paredes celulares, podendo atingir 10 % do peso seco nas plantas, em particular nas folhas adultas e nos frutos de várias espécies vegetais (Marschner, 1995)

A determinação do teor de cálcio nas amostras de biomassa é interessante na medida em que este elemento desempenha um papel importante nos processos de combustão, em especial na formação de cinzas e nas características que estas podem ter.

O método utilizado neste estudo parte da mesma digestão ácida usada nos elementos anteriormente descritos, mas a leitura dos dados finais inclui uma espectrofotometria de absorção

atômica, com adição de uma solução de lantânio, nos padrões e amostras. A adição deste agente tem como objectivo a eliminação da interferência de fosfatos, actuando como um sequestrador e ligando-se aos fosfatos, que caso contrário, não permitiriam a disponibilização do cálcio no estado atómico. (Junior *et al*, sem data)

A gama de padrões escolhida para determinação do teor de cálcio foi de 0,25 a 4,00 ppm. Os dados obtidos revelaram uma aproximação linear aceitável ($r^2=0,9895$), mas a leitura do aparelho não foi de todo satisfatória, já que o declive da recta traçada é muito baixo ($m=0,0398$). Este aspecto leva-nos a considerar que todos os dados obtidos na determinação do teor deste elemento, estarão implicitamente carregados com uma margem de erro significativa.

Apenas se podem estabelecer conjecturas sobre os motivos que levaram a esta situação, já que poderá estar relacionada com erros experimentais, problemas no equipamento, ou mesmo nas soluções utilizadas (incluindo a solução de lantânio).

Tabela 14: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de cálcio, para um comprimento de onda de 422,7 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Absorvância média
0,00	0,021
0,25	0,037
0,50	0,048
1,00	0,069
2,00	0,093
4,00	0,188

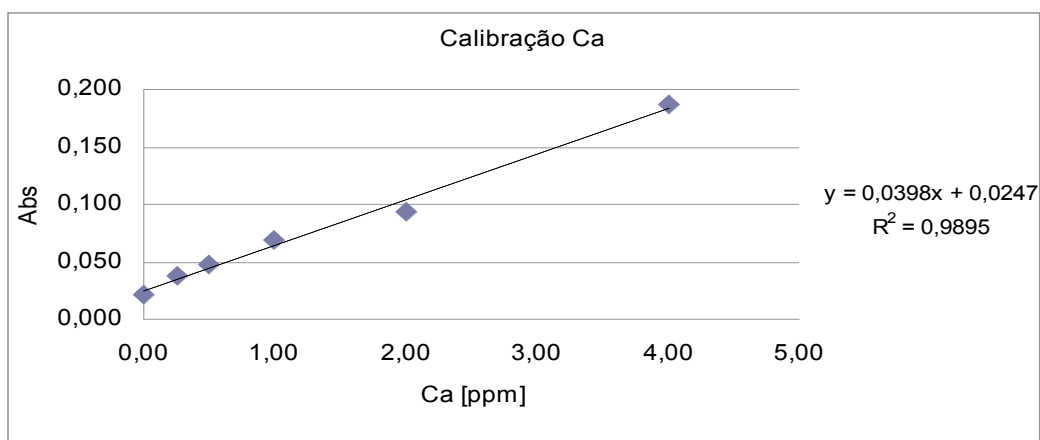


Figura 28 – Recta de calibração dos padrões usados para determinação do teor de cálcio.

Tabela 15: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação do teor de cálcio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 422,7 nm.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Absorção média	Factor de diluição	Ca solução [ppm]	Ca biomassa bs [%]
U.m.	Verdes	15	0	0,088	5	7,935	0,16
	Castanhos			0,051	5	3,340	0,07
U.e.	Verdes	22	25	0,141	5	14,476	0,29
	Castanhos			0,104	5	9,963	0,22
U.e.	Verdes	15	25	0,152	5	15,883	0,34
	Castanhos			0,060	5	4,499	0,09
U.m.	Verdes	16	94	0,095	5	8,804	0,19
	Castanhos			0,070	5	5,699	0,11
U.e.	Verdes	20	94	0,114	5	11,164	0,24
	Castanhos			0,134	5	13,648	0,27
U.m.	Verdes	20	151	0,133	5	13,482	0,28
	Castanhos			0,076	5	6,486	0,14
U.e.	Verdes	20	187	0,131	5	13,234	0,28
	Castanhos			0,071	5	5,782	0,12
U.m.	Verdes	14	187	0,144	5	14,848	0,31
	Castanhos			0,070	5	5,741	0,12

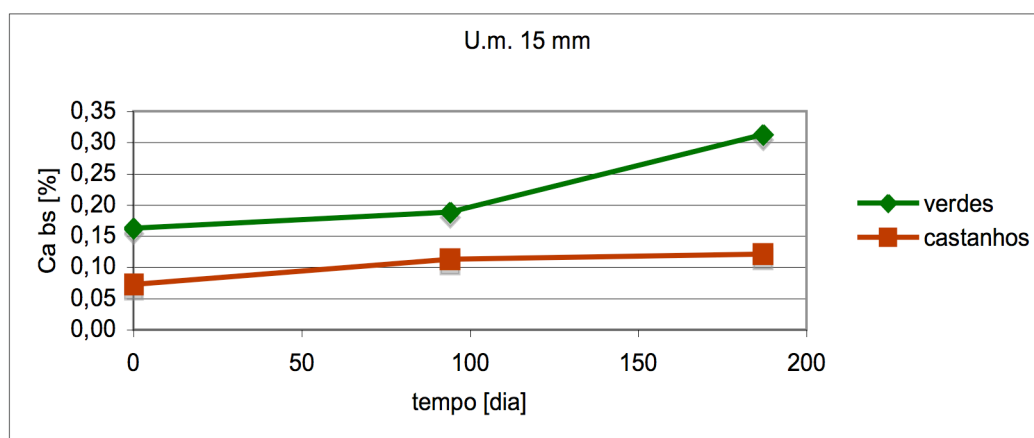


Figura 29 – Teor de cálcio na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.

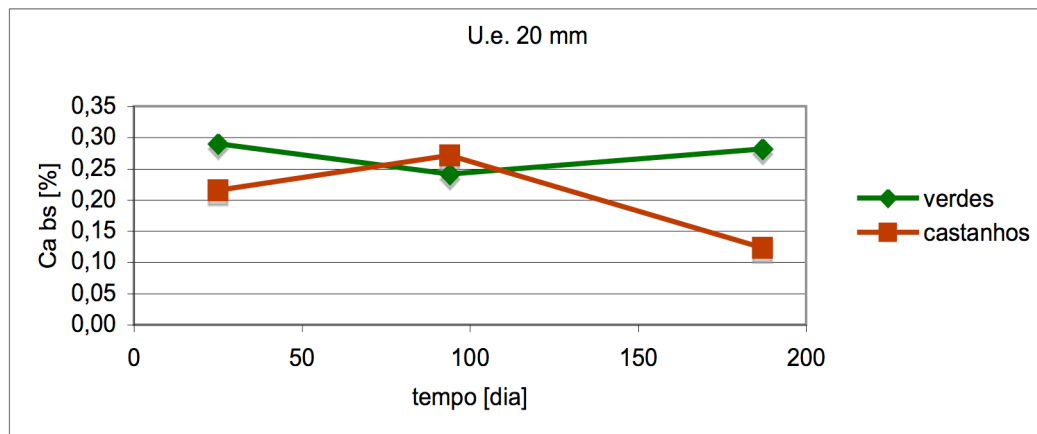


Figura 30 – Teor de cálcio na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.

Analizados os dados obtidos para o teor de cálcio destas amostras, verificamos a proximidade dos valores, não diferindo entre si mais do que 0,27%. Podemos observar que os exemplares de maiores dimensões parecem revelar uma tendência para concentrações de cálcio ligeiramente superiores, mas nada de verdadeiramente significativo (não ultrapassa uma diferença de 0,15 % em bs).

Em virtude dos problemas detectados na determinação de cálcio, a proximidade global dos resultados não permite retirar grandes conclusões relativamente à presença deste elemento na biomassa. Apenas de referir que a sua média aponta para 0,20 %, com uma variância de 0,01 %, confirmando os dados da bibliografia, que atribuem ao cálcio um contributo de cerca de 0,1 a 5,0% no peso seco das plantas (Marschner, 1995), com tendência para aumentar com a idade da planta.

(iv) Magnésio

O magnésio (Mg) é um macronutriente vegetal que se encontra presente nas plantas na forma de Mg^{2+} , fazendo parte de vários compostos e desempenhando funções vitais, em grande parte associadas à actividade enzimática (Marschner, 1995).

Para estudar o teor de magnésio nas amostras de biomassa, recorreu-se mais uma vez à espectrofotometria de absorção atómica, não sendo neste caso necessária a adição de solução de lantânio.

A gama de padrões seleccionada foi de 0,25 a 4,00 ppm, mas para este padrão de concentração mais elevada, a resposta do equipamento deixava de ser satisfatória, pelo que só se consideraram as leituras até aos 2,00 ppm. Depois de analisados os dados dos padrões, figura 31, verificou-se que uma regressão polinomial de 2º grau permitia um ajuste mais adequado do que uma regressão linear.

Tabela 16: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de magnésio, para um comprimento de onda de 285,2 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Absorvância média
0,00	0,085
0,25	0,272
0,50	0,433
1,00	0,694
2,00	0,921
4,00	1,144

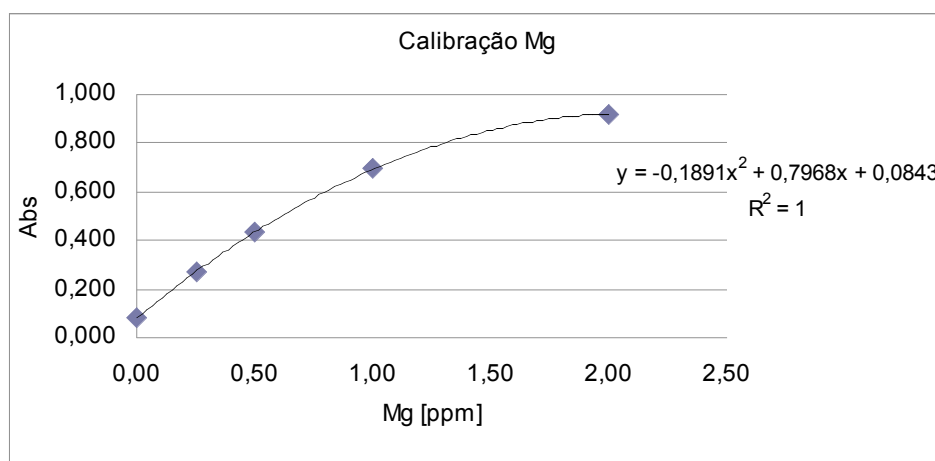


Figura 31 – Regressão polinomial de 2º grau para os padrões usados na determinação do teor de magnésio.

Tabela 17: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação do teor de magnésio extraído em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada, para um comprimento de onda de 285,2 nm.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Absorção média	Factor de diluição	Mg solução [ppm]	Mg biomassa bs [%]
U.m.	Verdes	15	0	0,998	5	11,446	0,23
	Castanhos			0,704	5	5,732	0,12
U.e.	Verdes	22	25	0,909	5	9,496	0,19
	Castanhos			0,724	5	6,057	0,13
U.e.	Verdes	15	25	0,940	5	10,164	0,22
	Castanhos			0,584	5	3,985	0,08
U.m.	Verdes	16	94	0,851	5	8,333	0,18
	Castanhos			0,680	5	5,365	0,11
U.e.	Verdes	20	94	0,820	5	7,743	0,17
	Castanhos			0,598	5	4,173	0,08
U.m.	Verdes	20	151	0,851	5	8,333	0,17
	Castanhos			0,669	5	5,186	0,11
U.e.	Verdes	20	187	0,821	5	7,768	0,17
	Castanhos			0,641	5	4,779	0,10
U.m.	Verdes	14	187	0,885	5	9,006	0,19
	Castanhos			0,717	5	5,942	0,13

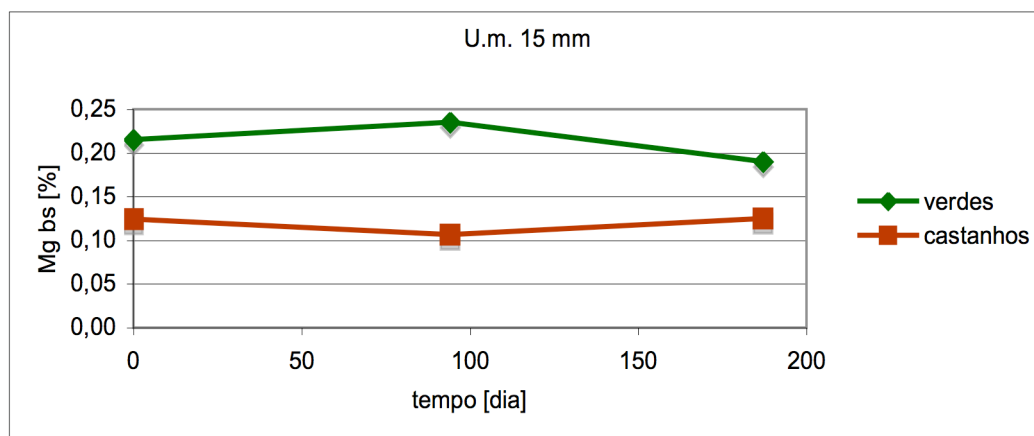


Figura 32 – Teor de magnésio na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm.

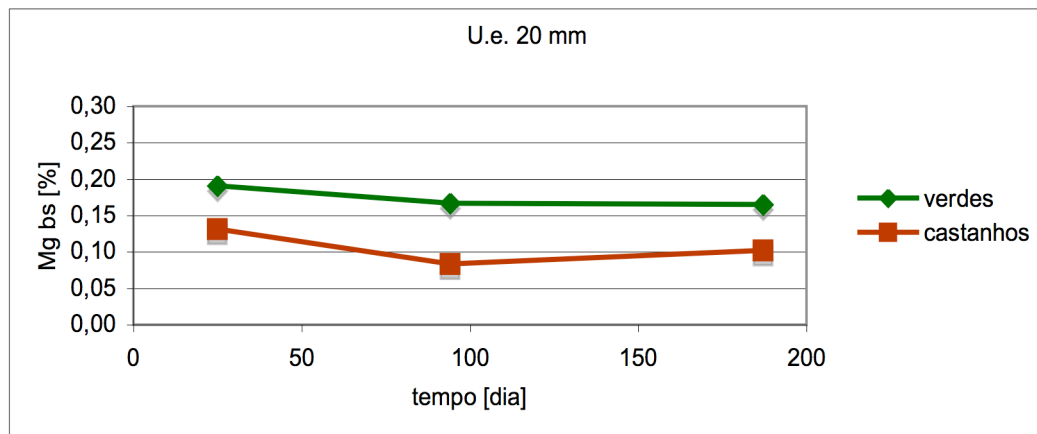


Figura 33 – Teor de magnésio na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm.

Os dados das amostras de biomassa revelaram que o teor de magnésio na fracção de verdes é claramente superior à de castanhos (entre 0,06 % e 0,14 % em bs), devendo estar relacionado com a sua associação a alguns compostos orgânicos das plantas, nomeadamente proteínas e clorofila, que se encontra em elevadas concentrações nas folhas (Figueira, 2000).

Relativamente ao efeito da lixiviação na evolução do teor de magnésio, nem mesmo as chuvadas mais intensas provocaram grandes variações nas concentrações registadas, identificando-se apenas pequenas flutuações, relacionadas com a própria variabilidade das amostras e dos métodos utilizados.

(v) Fósforo

O fósforo (P) é outro dos macronutrientes vegetais, que se pode encontrar nas plantas sob duas formas iónicas diferentes, HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , podendo ainda existir fósforo inorgânico incorporado em compostos orgânicos e estruturas de reserva. É conhecida a sua influência em mecanismos vitais como a fotossíntese e o crescimento foliar, pelo que será interessante conhecer a sua composição e evolução na biomassa caracterizada neste trabalho.

A determinação do teor de fósforo nas amostras foi feita a partir da mesma extracção em meio ácido dos elementos determinados anteriormente, a partir da qual se retirou uma porção para determinação por IPCC, realizada num laboratório externo devidamente creditado.

Tabela 18: Dados relativos ao teor de fósforo, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	P solução [mg/L]	P biomassa bs [ppm]	P biomassa cinzas [ppm]
U.m.	Verdes	15	0	5,07	810,89	51915,64
	Castanhos			2,84	376,03	46817,29
U.e.	Verdes	22	25	3,03	1121,21	43005,73
	Castanhos			3,27	341,89	35145,66
U.e.	Verdes	15	25	3,16	795,17	38138,39
	Castanhos			3,43	230,80	27681,44
U.m.	Verdes	16	94	8,46	888,75	52106,80
	Castanhos			3,3	351,23	45149,78
U.e.	Verdes	20	94	6,33	669,53	41358,19
	Castanhos			2,38	254,71	31673,86
U.m.	Verdes	20	151	7,8	532,59	28277,49
	Castanhos			3,15	295,66	27882,23
U.e.	Verdes	20	187	5,05	605,74	50526,47
	Castanhos			1,81	271,13	47037,04
U.m.	Verdes	14	187	10,3	626,44	50722,51
	Castanhos			1,38	303,72	32192,26

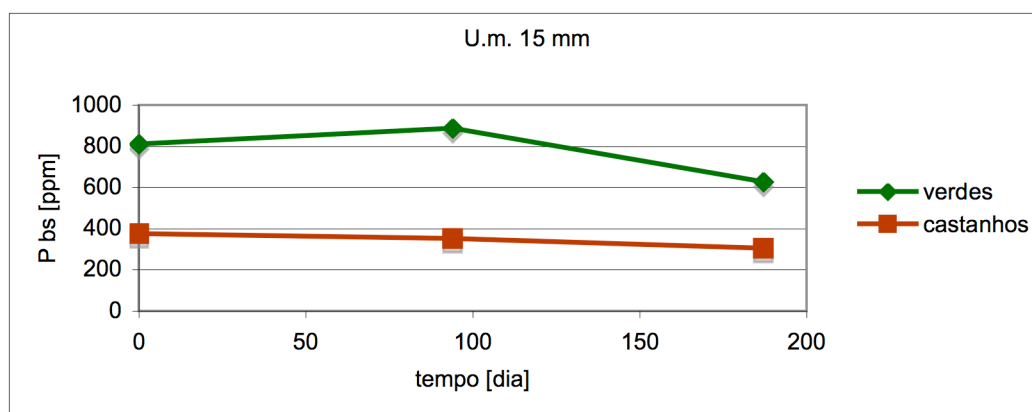


Figura 34 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

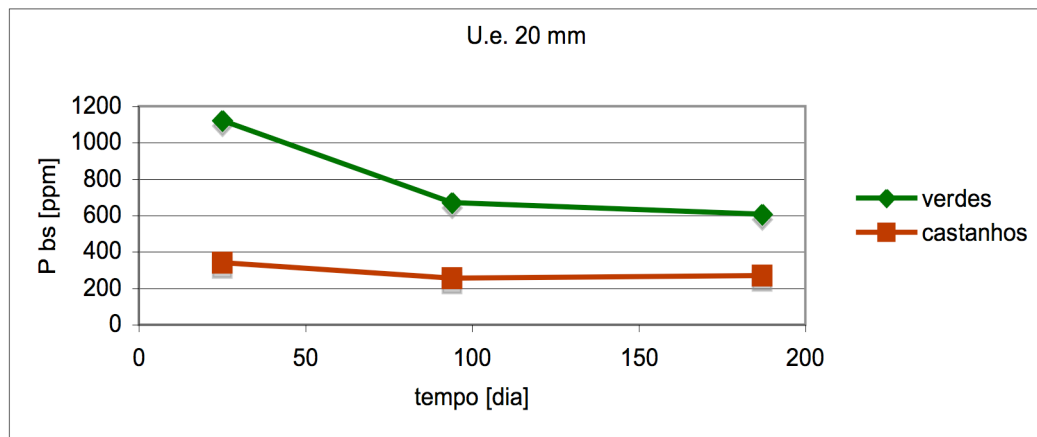


Figura 35 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).

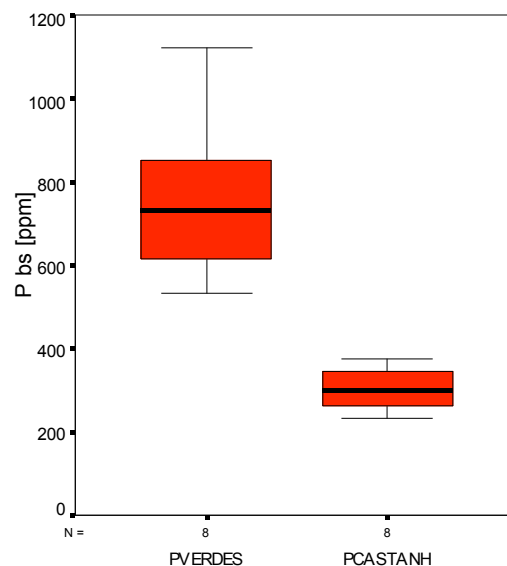


Figura 36 – Teor de fósforo nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

O conjunto de amostras analisadas permite abranger todo o período de estudo, estabelecendo-se uma comparação dos dados por espécie e fracção das plantas (representados nas figuras 34 e 35), que revelaram que o teor de fósforo é mais elevado nos verdes que nos castanhos (chegando a atingir uma diferença de 779,32 ppm em bs para o exemplar de *Ulex europaeus* referente ao início da experiência). Esta diferença torna-se ainda mais evidente se agregarmos todo o conjunto de resultados na forma de caixas de bigodes, divididas por fracções verdes e castanhas (figura 36). A justificação para esta diferença estará relacionada com o facto de se tratar de um nutriente com interferência nas zonas de maior actividade de crescimento vegetal, em especial nas folhas, actuando ao nível da formação de compostos orgânicos, especialmente ATP e fosfolípidos (Marschner, 1995; Figueira 2000).

É conhecida a mobilidade do fósforo enquanto macronutriente e os resultados obtidos neste estudo permitem observar uma acentuada mobilização pela água da chuva, especialmente para os verdes dos exemplares da espécie *Ulex europaeus*, que sofreram uma redução de 0,52 % bs no último período amostrado (de 1121,1 ppm para 605,74 ppm).

Apesar de não terem sido determinadas as concentrações deste nutriente directamente nas cinzas de biomassa, é conhecido o peso que estas representam em cada amostra (tabela 52 do anexo II), possibilitando a conversão e comparação dos resultados numa base de cinzas.

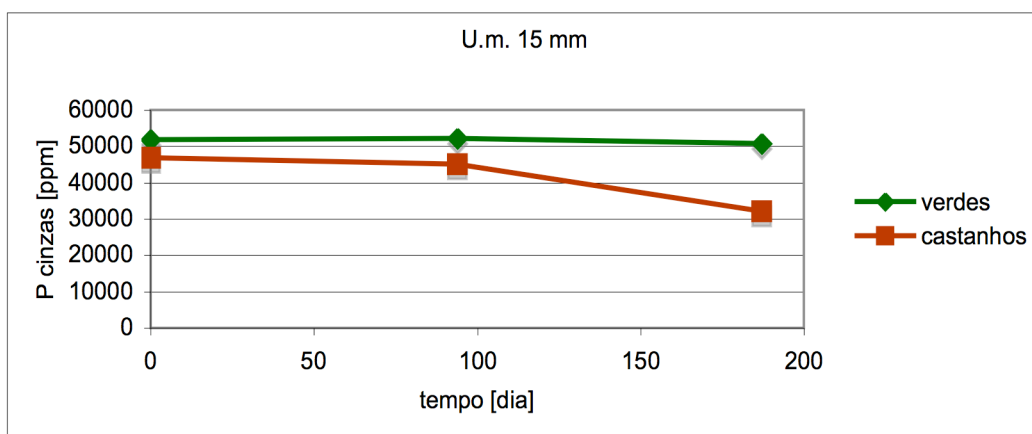


Figura 37 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).

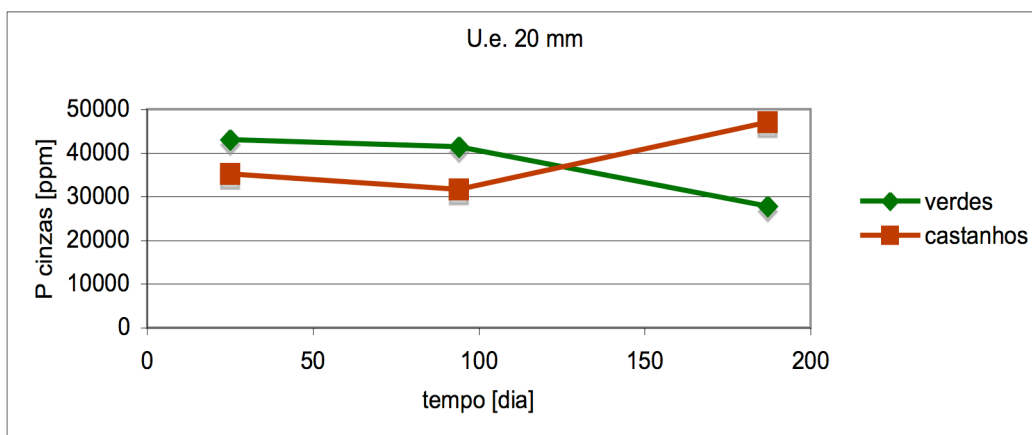


Figura 38 – Teor de fósforo na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).

Confrontando os resultados para uma base seca a 105°C (figuras 34 e 35) e para uma base de cinzas (figuras 37 e 38), podemos verificar tendência evolutiva semelhante, quer no peso que as fracções verdes representam, quer no ligeiro decréscimo com o decorrer do processo (exceptuando os valores da última amostragem da fracção de castanhos, para o exemplar de *Ulex europaeus* de maior diâmetro).

Assim, podemos concluir que a presença do fósforo nas cinzas será significativa, não devendo sofrer grandes alterações motivadas pelo processo de lixiviação.

(vi) Silício

O silício (Si) é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo absorvido pelas plantas na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) e se em algumas é considerado benéfico, para outras é essencial, tendo por isso sido classificado como micronutriente.

A sua concentração na solução digerida das amostras foi determinada IPCC, cujos dados estão representados na tabela 19 (Korndorfer, 2002).

Tabela 19: Dados relativos ao teor de silício, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Peso bs [g]	Si solução [mg/L]	Si biomassa bs [ppm]	Si biomassa cinzas [ppm]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	0,4871	5,07	1040,81	66636,03
	Castanhos			0,4601	2,84	617,30	76856,12
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	0,4986	3,03	607,74	23310,80
	Castanhos			0,4621	3,27	707,58	72738,17
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	0,4716	3,16	670,06	32137,95
	Castanhos			0,5069	3,43	676,61	81151,59
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	0,4681	8,46	1807,41	105967,19
	Castanhos			0,5039	3,3	654,84	84177,56
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	0,4630	6,33	1367,14	84450,76
	Castanhos			0,5025	2,38	473,61	58893,58
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	0,4863	7,8	1603,94	85160,02
	Castanhos			0,4566	3,15	689,88	65058,54
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	0,4705	5,05	1073,33	89529,36
	Castanhos			0,4684	1,81	386,41	67037,04
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	0,4741	10,3	2172,52	175906,35
	Castanhos			0,4741	1,38	291,06	30850,92

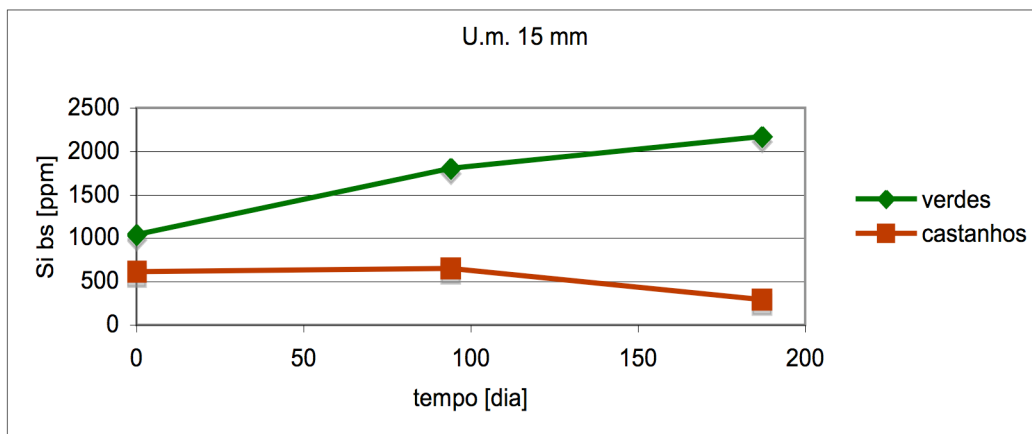


Figura 39 – Teor de silício na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).

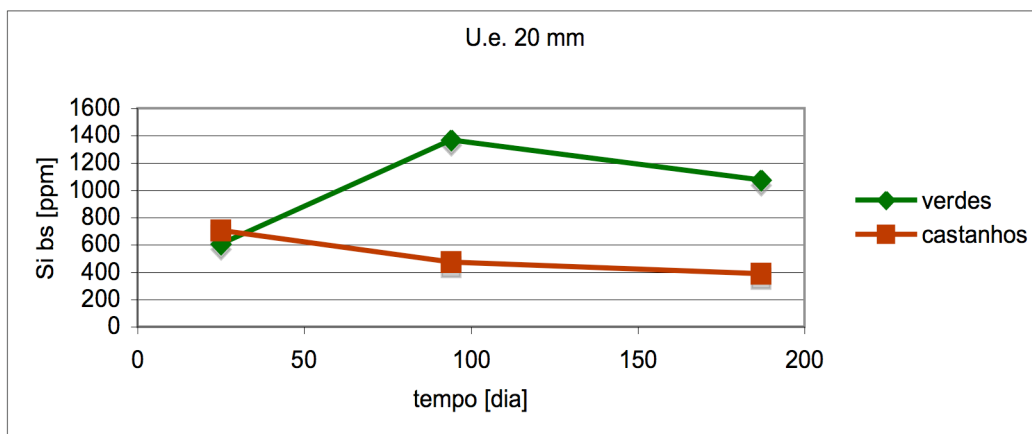


Figura 40 – Teor de silício na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).

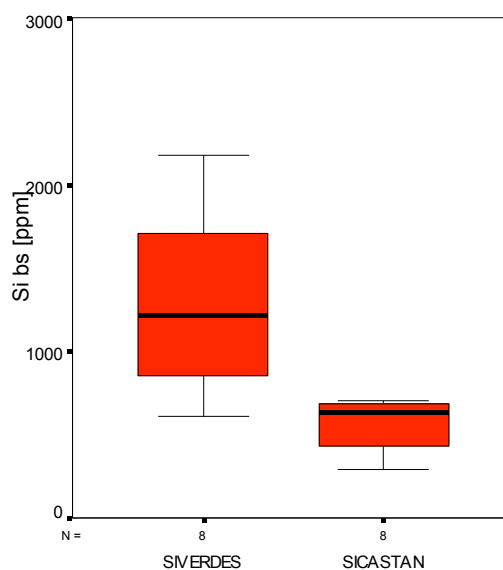


Figura 41 – Teor de silício nas frações verdes e castanhas das amostras de biomassa (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Os resultados revelaram concentrações elevadas quando comparadas com outros micronutrientes e como podemos verificar nas figuras 39, 40 e 41, encontra-se presente em maiores quantidades nas fracções verdes das plantas, o que estará relacionado com as funções que desempenha, especialmente em espécies espinhosas como as do tojo.

O silício nas plantas tem como principais funções aumentar a rigidez e elasticidade das paredes celulares, conferindo à planta maior resistência contra agentes patogénicos e insectos, e aumentando também a eficácia da fotossíntese, permitindo um aumento da erecção das folhas e aumentando o seu crescimento.

Nestes dados verificamos um comportamento distinto dos restantes elementos analisados até este ponto do trabalho. Observa-se um aumento do silício nas amostras verdes da biomassa lixiviada (1,13 % em bs para *Ulex micranthus* e 0,46 % em bs para *Ulex europaeus*), pelo que será interessante proceder a análise destes resultados numa base de cinzas (figuras 42 e 43).

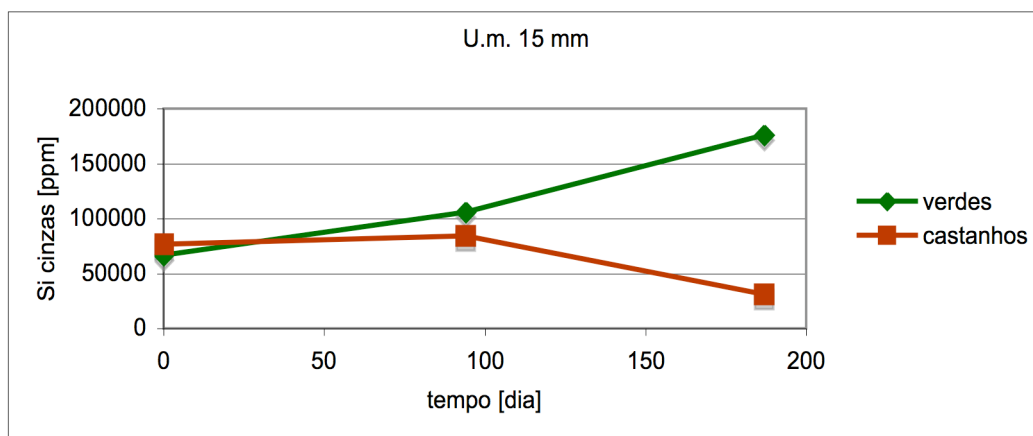


Figura 42 – Teor de silício na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).

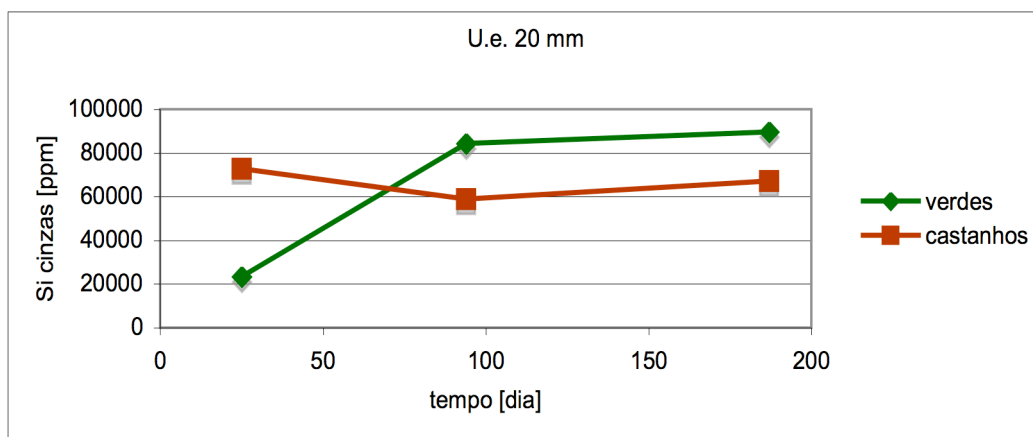


Figura 43 – Teor de silício na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).

Estes dados demonstram que o silício é o principal constituinte das cinzas resultantes da combustão de biomassa, sendo a sua representatividade incrementada à medida que os restantes elementos mais móveis vão sendo lixiviados pela acção da água.

(vii) Ferro

O ferro (Fe), é um microcronutriente metálico que se encontra frequentemente em formas solúveis nas plantas, enquanto quelatos de Fe(III) e ocasionalmente Fe(II). A determinação da sua concentração nas amostras de biomassa foi efectuada por IPCC, cujos resultados são apresentados na tabela 20.

Tabela 20: Dados relativos ao teor de ferro, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Fe solução [mg/L]	Fe biomassa bs [ppm]	Fe biomassa cinzas [ppm]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	1,25	256,61	16429,00
	Castanhos			0,809	175,84	21893,17
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	1,32	264,76	10155,20
	Castanhos			1,19	257,50	26470,47
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	1,57	332,91	15967,27
	Castanhos			0,902	177,93	21340,74
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	3,71	792,61	46470,24
	Castanhos			0,865	171,65	22064,72
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	4,44	958,94	59235,60
	Castanhos			1,2	238,80	29694,24
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	4,58	941,80	50004,22
	Castanhos			2,03	444,59	41926,61
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	2,37	503,72	42016,75
	Castanhos			1,13	241,24	41851,85
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	3,15	664,41	53796,60
	Castanhos			1,16	244,66	25932,65

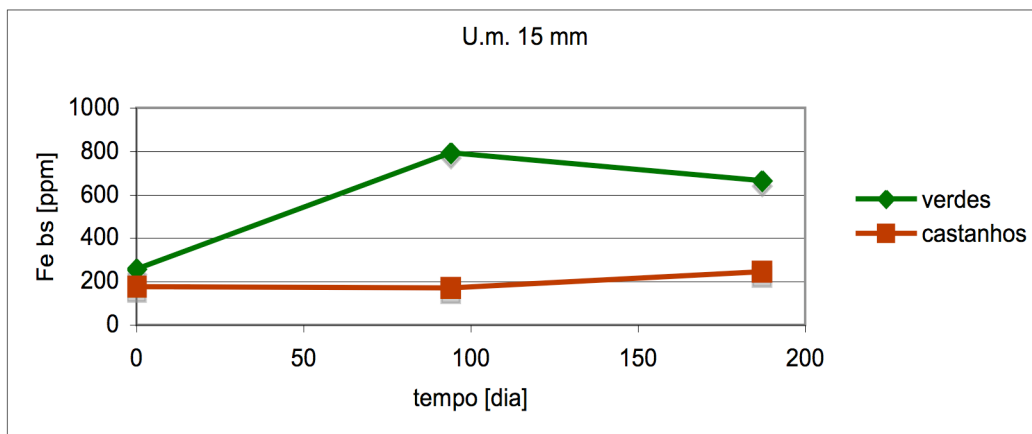


Figura 44 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

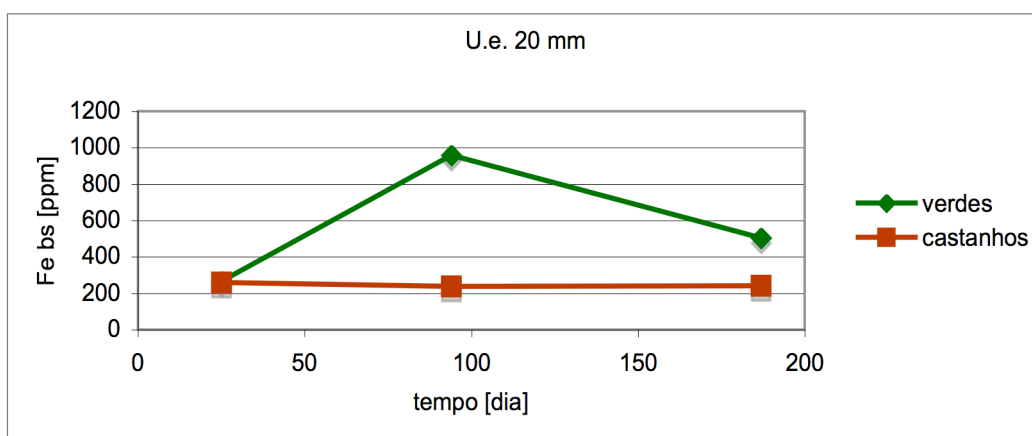


Figura 45 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

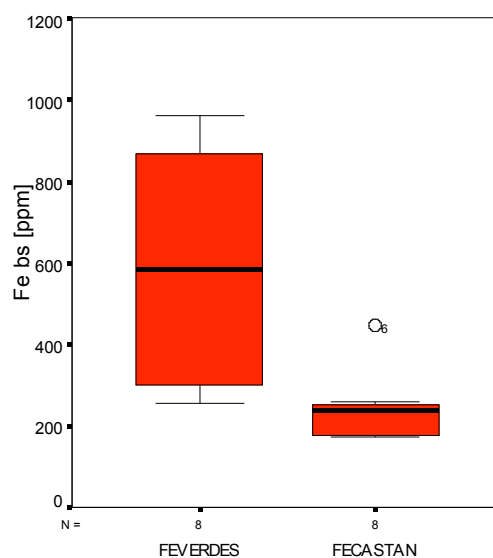


Figura 46 – Teor de ferro nas frações verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Analisando os dados referentes ao teor de ferro nas amostras de biomassa em base seca, verificamos um comportamento que se assemelha em parte ao verificado nas análises de silício. Não só se verifica a ausência de quaisquer sinais de diminuição de ferro nas amostras com o decorrer do tempo, como estas têm tendência a aumentar, de tal forma que os primeiros momentos de amostragem correspondem aos teores mais baixos de ferro nas fracções verdes e castanhas das plantas. À semelhança do silício e tendo em conta que este é um dos elementos mais abundantes na natureza, tratando-se de um elemento imóvel, esta aparente subida no teor de ferro, pode na realidade ser o resultado da sua estabilidade, que face às perdas de outros elementos mais móveis, adquiriu uma maior representatividade na constituição desta biomassa lixiviada.

Se analisarmos o conjunto de todas as fracções verdes e secas das amostras, verificamos que não só a variabilidade, como as concentrações de ferro, são mais baixas nas partes castanhas das plantas. Este facto estará associado ao papel que o ferro tem na fotossíntese, nomeadamente na constituição de hemoproteínas, como os citocromos e que são constituintes dos sistemas redox dos cloroplastos. Estudos realizados em condições controladas revelam que 60 a 80 % do ferro nas plantas está localizado nos cloroplastos das folhas em crescimento (Marschner, 1995).

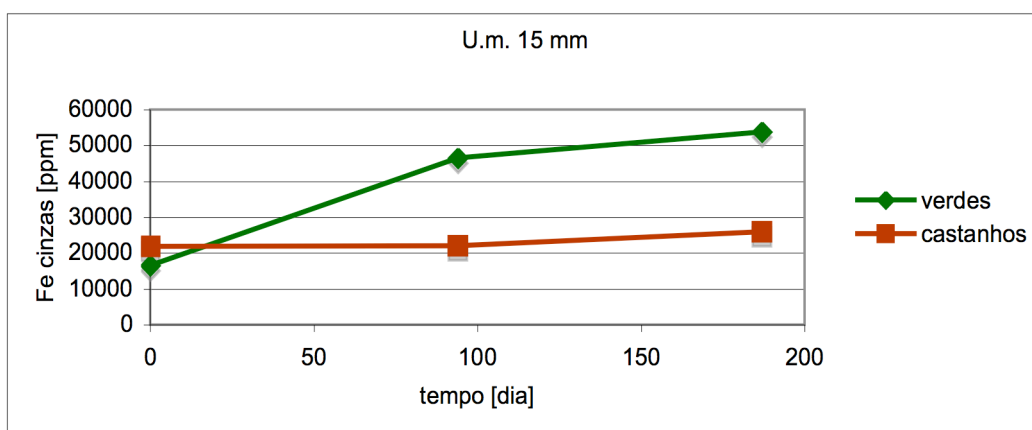


Figura 47 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).

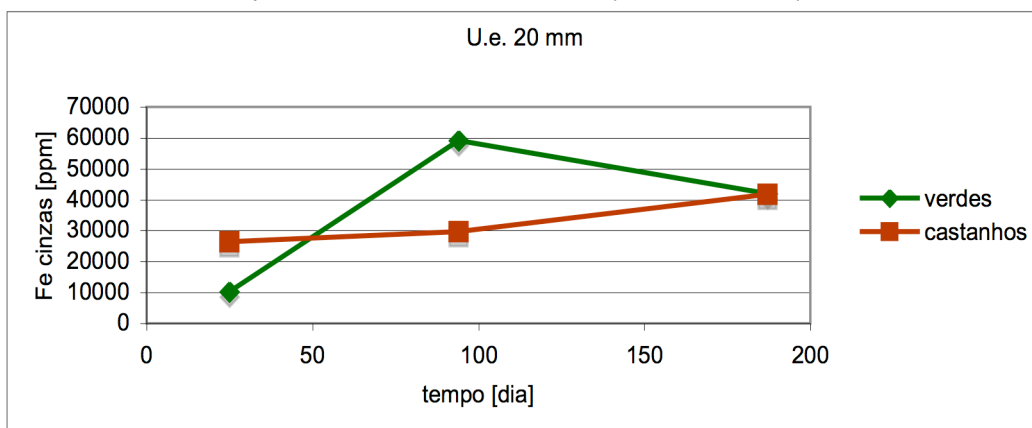


Figura 48 – Teor de ferro na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).

Os resultados representados nas figuras 47 e 48, confirmam o ferro como um dos elementos maioritários das cinzas, que em conjunto com o silício e o alumínio serão os principais constituintes das cinzas de origem vegetal. À medida que a biomassa é sujeita aos efeitos da lixiviação, a presença destes elementos é salientada, em especial nas cinzas, onde ficam retidos os elementos menos mobilizáveis.

(viii) Manganês

Podemos encontrar o manganês (Mn) sob várias formas nos sistemas biológicos. A mais comum no universo vegetal é o Mn(II) e a determinação da concentração deste metal pesado nas amostras de biomassa foi efectuada por IPCC.

Tabela 21: Dados relativos ao teor de manganês, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Mn solução [mg/L]	Mn biomassa bs [ppm]	Mn biomassa cinzas [ppm]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	1,12	229,92	14720,38
	Castanhos			0,401	87,16	10851,87
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	2,14	429,23	16463,73
	Castanhos			1,13	244,52	25135,82
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	2,63	557,68	26747,72
	Castanhos			1,01	199,24	23895,95
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	0,787	168,14	9857,70
	Castanhos			0,469	93,07	11963,42
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	2,07	447,07	27616,60
	Castanhos			0,675	134,32	16703,01
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	1,11	228,25	12118,93
	Castanhos			0,564	123,52	11648,58
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	1,26	267,80	22338,02
	Castanhos			0,418	89,24	15481,48
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	0,964	203,33	16463,47
	Castanhos			0,389	82,05	8696,38

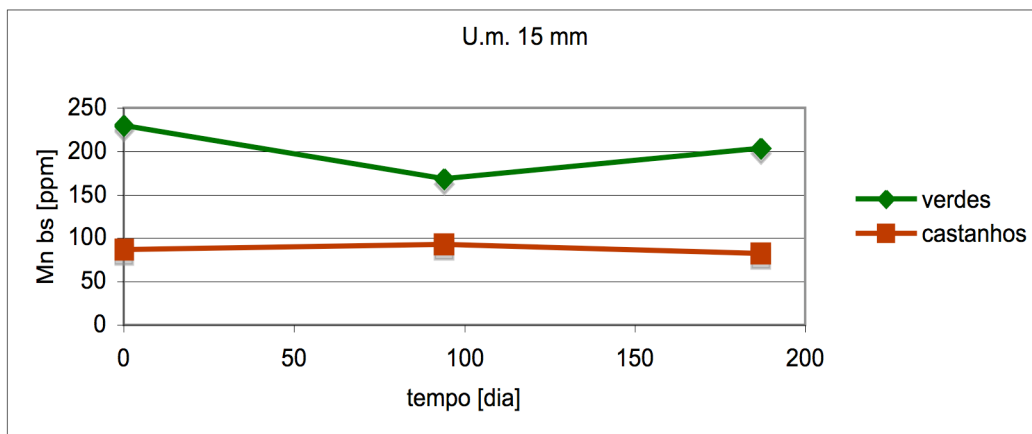


Figura 49 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

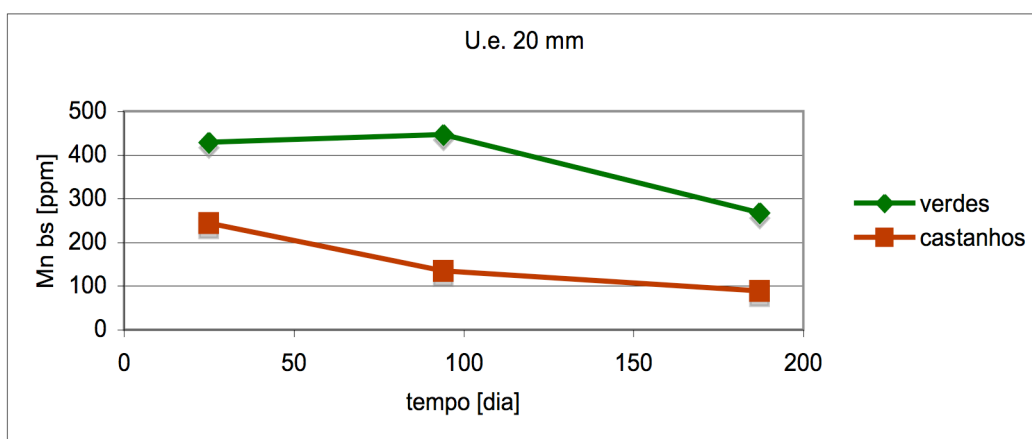


Figura 50 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).

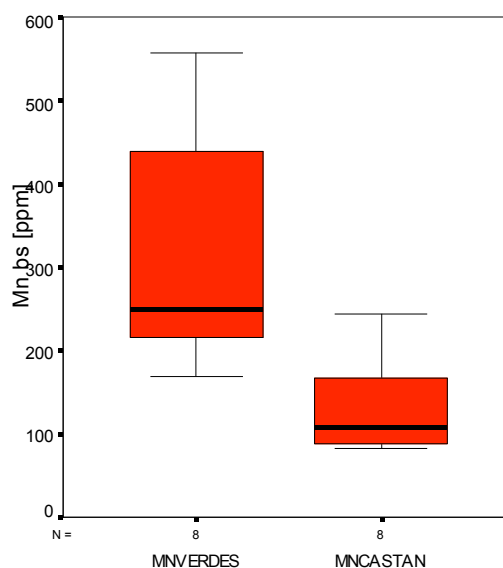


Figura 51 – Teor de manganês nas frações verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Os resultados obtidos revelam maiores concentrações de manganês nas fracções verdes, quando comparadas com as dos castanhos (chegando a atingir 358,44 ppm em bs para um exemplar de *Ulex europaeus* correspondente ao período inicial). Isto vem ao encontro de alguns estudos que demonstraram a sensibilidade da fotossíntese e da evolução geral do oxigénio fotossintético perante deficiências na disponibilidade deste metal (Marschner, 1995). Sabe-se que de alguma forma, o manganês influencia o conteúdo não estrutural dos hidratos de carbono e lípidos, que se são sintetizados nas folhas e partes verdes das plantas a partir do CO₂ atmosférico, através dos processos fotossintéticos.

Apesar de se tratar de um nutriente imóvel, o processo de lixiviação parece ter provocado algum efeito nas amostras de biomassa, em especial nas relativas à espécie *Ulex europaeus*, e com maior intensidade na fracção verde destes exemplares (remoção de 0,16 % em bs). Este fenómeno pode representar algumas vantagens ambientais pois o manganês pode actuar como catalizador na formação de ácidos sulfúrico e nítrico.

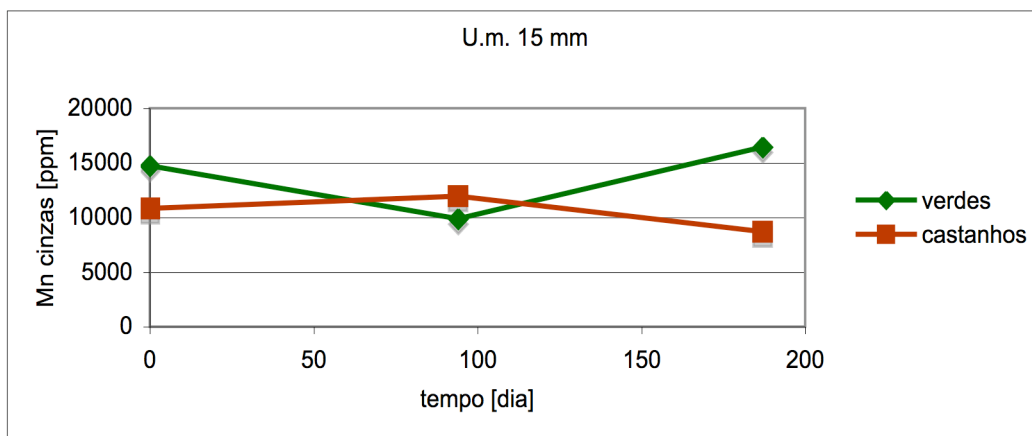


Figura 52 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).

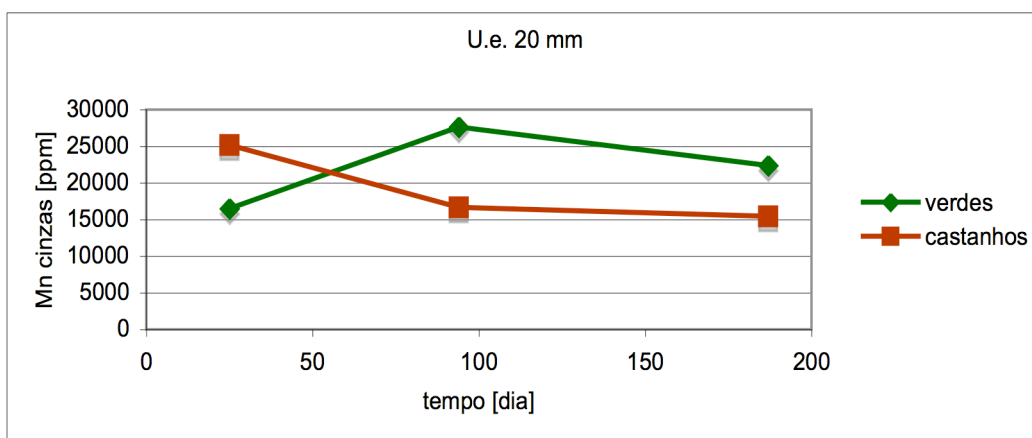


Figura 53 – Teor de manganês na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).

A análise destes resultados numa base de cinzas, figura 52 e 53, parece indiciar uma estabilidade na sua evolução, o que significa que perante a combustão da biomassa, este será um dos elementos que menor tendência terá para ser volatilizado.

(ix) Cobre

O cobre (Cu) é um metal de transição com propriedades muito semelhantes ao ferro, e tal como ele considerado um nutriente imóvel, formando elementos muito estáveis nas plantas e com facilidade na transferência de electrões.(Marschner, 1995)

Os dados de IPCC usados na sua determinação são apresentados na tabela 22, revelando concentrações bastante mais baixas do que aquelas detectadas até este ponto da tese.

Tabela 22: Dados relativos ao teor de cobre, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Cu solução [µg/L]	Cu biomassa bs [ppm]	Cu biomassa cinzas [ppm]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	173	35,51	2273,77
	Castanhos			68,9	14,98	1864,57
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	106	21,26	815,49
	Castanhos			11,2	2,42	249,13
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	153	32,44	1556,05
	Castanhos			85,5	16,87	2022,87
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	112	23,93	1402,88
	Castanhos			62,8	12,46	1601,92
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	91,4	19,74	1219,40
	Castanhos			35,5	7,06	878,45
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	82,3	16,92	898,55
	Castanhos			23,6	5,17	487,42
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	72,4	15,39	1283,55
	Castanhos			< 10	-	-
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	164	34,59	2800,84
	Castanhos			75,7	15,97	1692,33

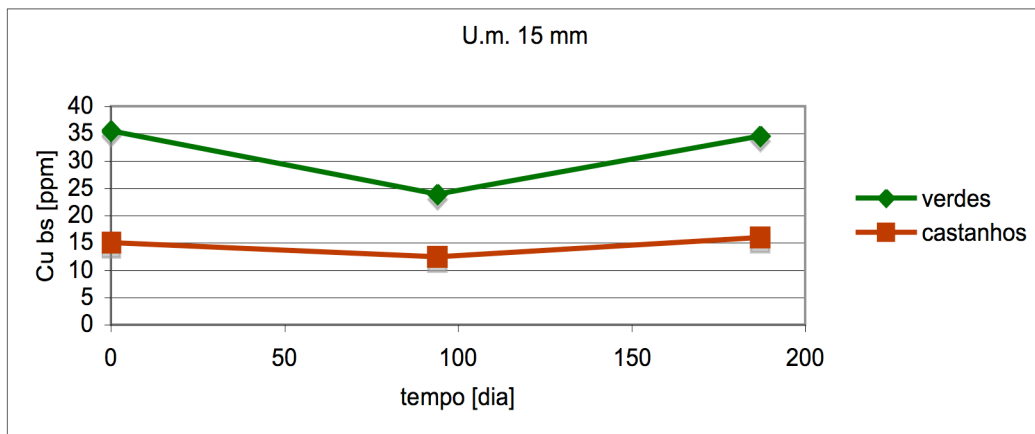


Figura 54 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

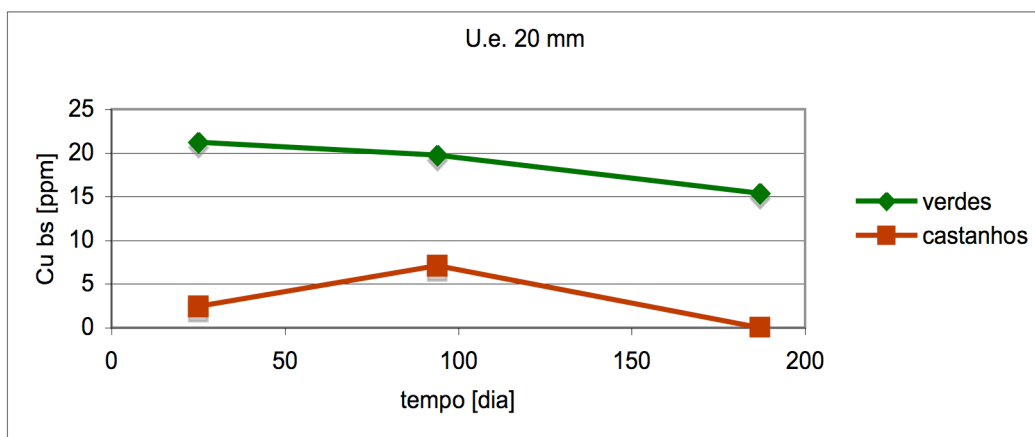


Figura 55 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).

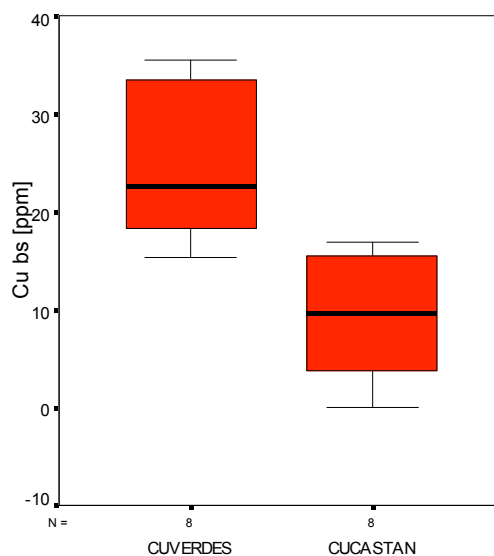


Figura 56 – Teor de cobre nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Neste conjunto de resultados, verificamos que existe uma amostra para a qual não foi possível a determinação do teor de cobre, por este se encontrar em concentrações mais baixas que o limite de detecção dos equipamentos (inferior a 10,00 ppm na solução digerida em meio ácido). Esta amostra corresponde à fracção de castanhos do exemplar de *Ulex europaeus* de 20 mm de diâmetro, recolhido no último momento de amostragem e para facilitar a visualização gráfica, foi representada na figura 55 com a concentração limite detectável, que neste caso estaria muito próxima de zero.

Se examinarmos a globalidade dos resultados, verificamos que as partes verdes das plantas contêm um teor de cobre mais elevado e que os exemplares referentes à espécie de *Ulex micranthus* são mais ricos neste elemento, em ambas as fracções nas quais se decompõem. Observa-se ainda que as concentrações são mais estáveis nas amostras de *Ulex europaeus*, embora com uma ligeira tendência para diminuir com o evoluir do processo de lixiviação. De facto, para ambas as espécies, o último momento de amostragem corresponde aos registos mais baixos do teor de cobre na vegetação.

Se procurarmos saber qual a influência do cobre nas plantas, encontramos com frequência referências ao papel que este micronutriente desempenha nos mecanismos de fertilização, nomeadamente na produção de pólen. Tendo em conta que estas estruturas estão localizadas nas fracções verdes da biomassa, podemos ter aqui a relação com a maior concentração deste elemento nestas partes dos exemplares analisados (Marschner, 1995). Estudos relacionados com nutrição vegetal demonstram que as carências de cobre produzem frequentemente efeitos nas folhas e nas zonas mais jovens das plantas, o que comprova a existência de uma ligação com estas estruturas.

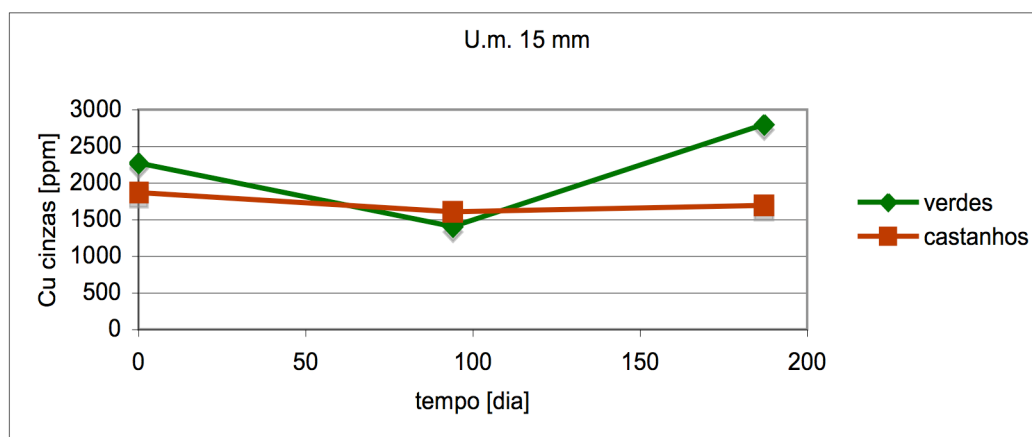


Figura 57 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).

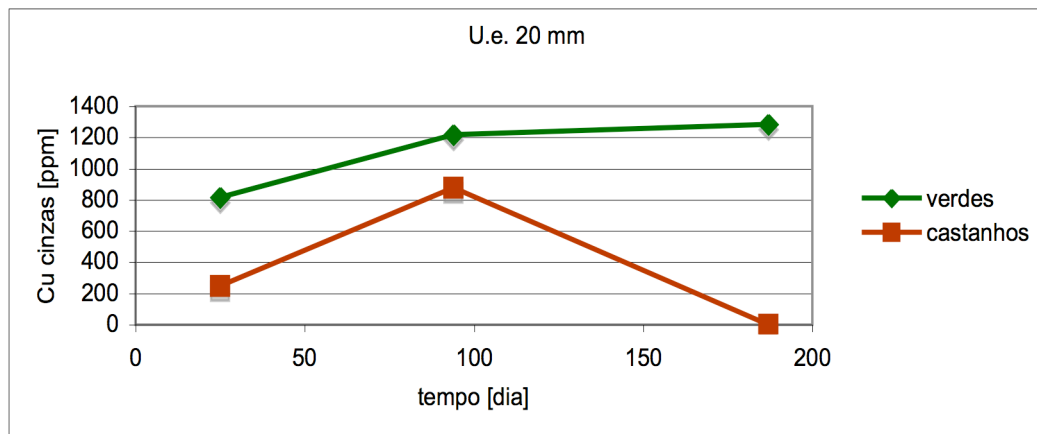


Figura 58 – Teor de cobre na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).

Convertendo os resultados numa base de cinzas e representando na forma gráfica, figura 57 e 58, verificamos que a presença do cobre nas cinzas depende bastante da quantidade do cobre ainda presente na biomassa, apresentando características de mobilidade reduzida durante os processos de combustão.

(x) Zinco

O zinco (Zn) é um metal que podemos encontrar nas plantas numa única forma, Zn(II), sendo considerado um micronutriente e participando num vasto leque de mecanismos vegetais.

A sua determinação nas amostras de biomassa foi feita por IPCC e é apresentada na tabela 23.

Tabela 23: Dados relativos ao teor de zinco, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Zn solução [µg/L]	Zn biomassa bs [ppm]	Zn biomassa cinzas [ppm]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	392	80,47	5152,13
	Castanhos			182	39,56	4925,29
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	523	104,90	4023,61
	Castanhos			371	80,28	8252,56
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	631	133,80	6417,42
	Castanhos			380	74,96	8990,55
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	398	85,03	4985,22
	Castanhos			265	52,59	6759,71
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	299	64,58	3989,06
	Castanhos			259	51,54	6409,01
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	480	98,70	5240,62
	Castanhos			198	43,36	4089,39
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	388	82,47	6878,69
	Castanhos			204	43,55	7555,56
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	319	67,28	5447,97
	Castanhos			170	35,86	3800,48

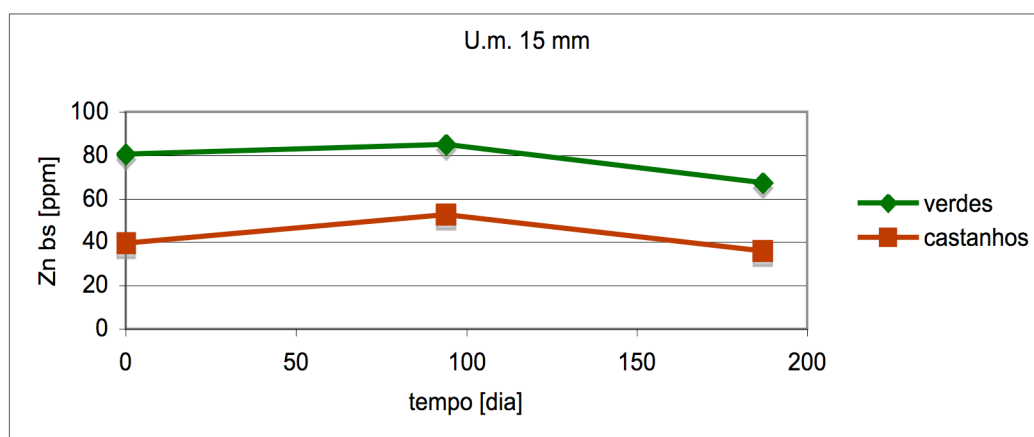


Figura 59 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

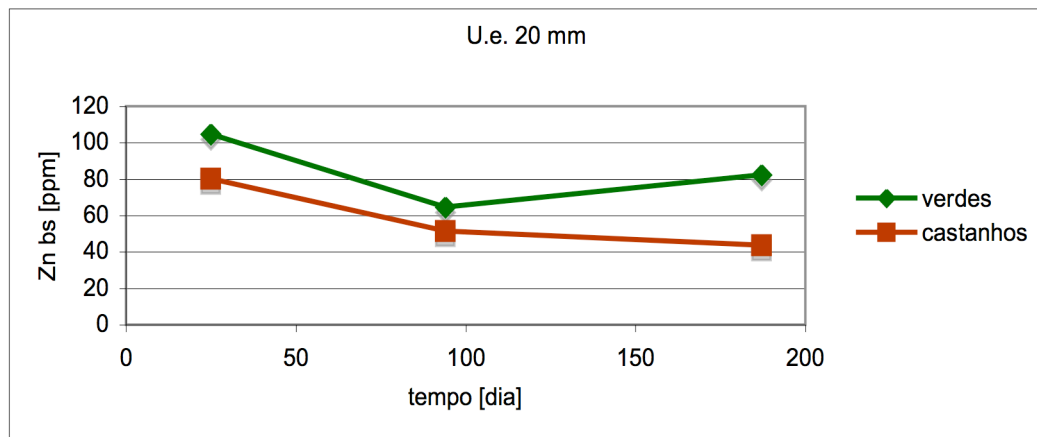


Figura 60 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).

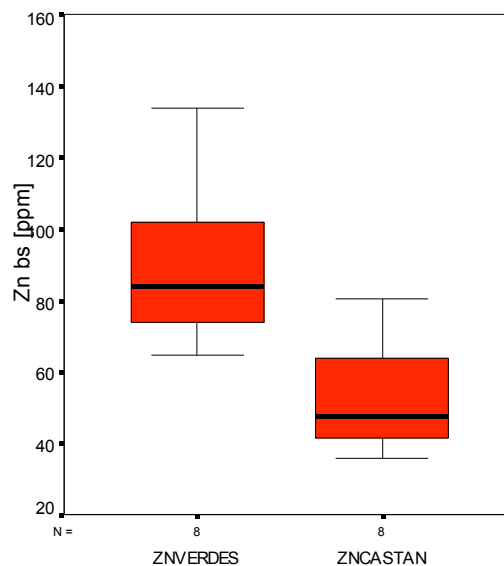


Figura 61 – Teor de zinco nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Os resultados obtidos revelam uma presença nos nutrientes claramente inferior à dos macronutrientes, mas à semelhança dos outros elementos, também no caso do zinco as amostras das fracções verdes de biomassa apresentaram concentrações mais elevadas (cerca de 20 ppm em bs), e comparativamente superiores nos exemplares de *Ulex europaeus* de maiores dimensões. Apesar dos resultados revelarem uma tendência para uma diminuição com o tempo, a lixiviação não parece provocar grandes alterações na composição de zinco nestas plantas.

O zinco encontra-se ligado aos sistemas de transporte das plantas como o xilema e floema, mas o seu envolvimento com enzimas que actuam nos meristemas (álcool desidrogenase) e nos cloroplastos (anidrases carbónicas), poderá estar relacionado com as elevadas concentrações detectadas nas fracções verdes da biomassa amostrada (Marschner, 1995).

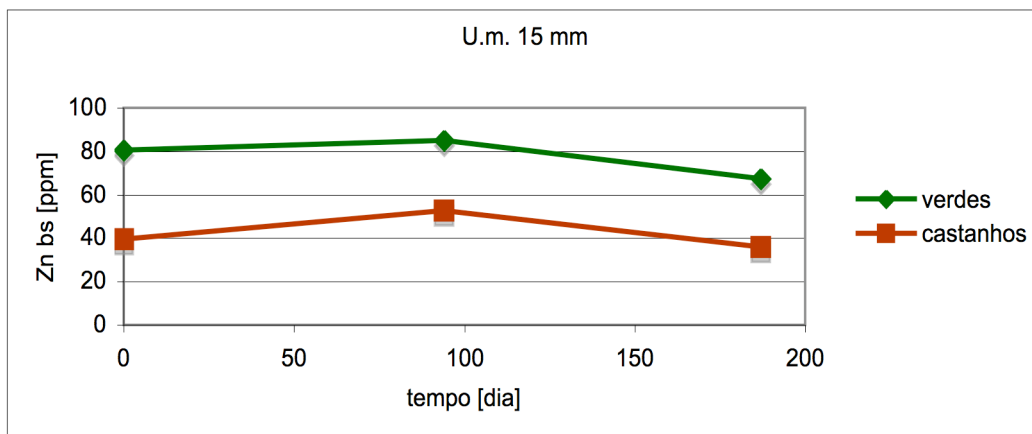


Figura 62 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base de cinzas).

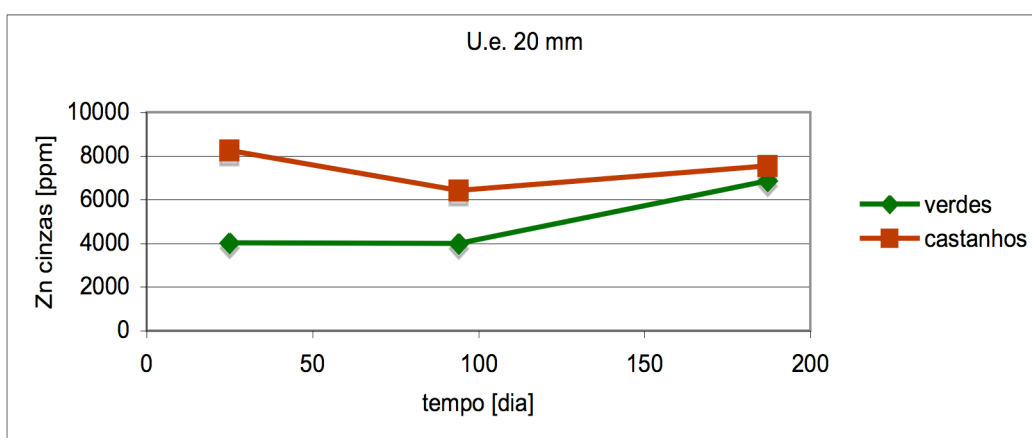


Figura 63 – Teor de zinco na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base de cinzas).

Numa base de cinzas, o zinco apresenta-se em regra mais elevado nas fracções e a sua estabilidade parece indicar que não é mobilizado durante a combustão.

(xi) Molibdénio

O molibdénio (Mo) é um micronutriente metálico que se encontra envolvido nas plantas em funções enzimáticas, ligadas à fixação de azoto e em reacções redox. A sua determinação foi efectuada por IPCC, mas em virtude da necessidade deste elemento nas plantas ser tão pequena, não foi possível quantificar a sua presença em qualquer amostra de biomassa, estando em todos os casos abaixo do limite de detecção do método, 5 µg/L na solução ácida (o que para a massa de biomassa digerida equivaleria a cerca de 1 ppm).

(xii) Cobalto

Apesar de não ser reconhecido enquanto nutriente para as plantas, o cobalto (Co) é essencial para algumas, na medida em que permite a fixação de azoto nos nódulos das raízes das leguminosas, como é o caso dos tojos.

A sua determinação foi feita por IPCC e os resultados indicados na tabela 24.

Tabela 24: Dados relativos ao teor de cobalto, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Co solução [µg/L]	Co biomassa bs [ppm]	Co biomassa cinzas [ppm]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	6,74	1,31	88,59
	Castanhos			5,69	1,38	153,98
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	< 5	-	-
	Castanhos			6,37	1,38	141,69
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	13,7	1,35	139,33
	Castanhos			7,64	1,26	180,76
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	6,41	1,36	80,29
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	9,26	1,38	123,54
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	< 5	-	-
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	5,04	1,35	89,35
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	5,17	1,34	88,29
	Castanhos			< 5	-	-

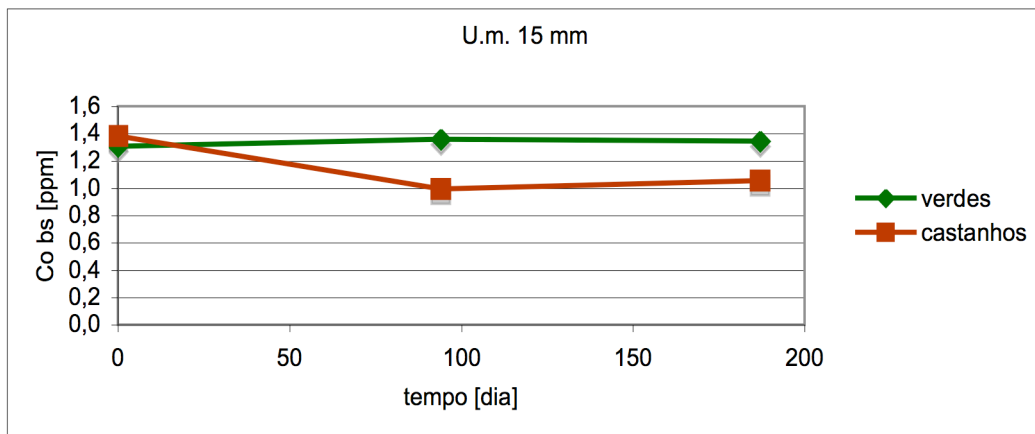


Figura 64 – Teor de cobalto na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

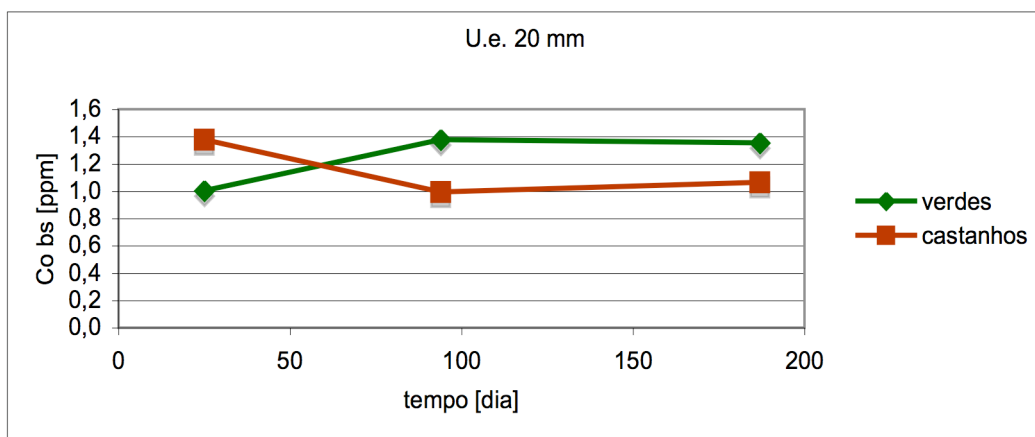


Figura 65 – Teor de cobalto na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).

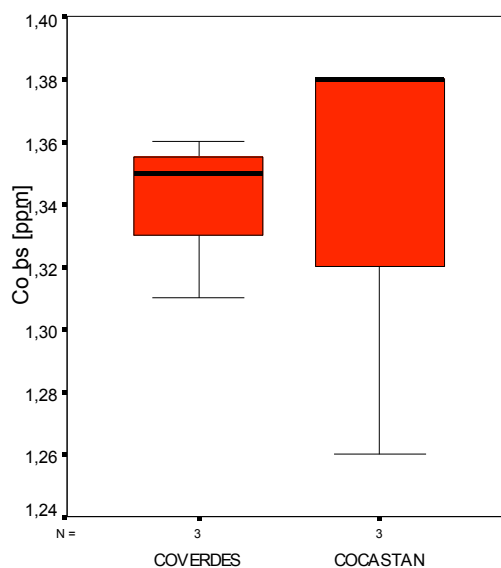


Figura 66 – Teor de cobalto nas frações verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Os resultados obtidos para o teor de cobalto revelam valores muito baixos, havendo inclusive sete amostras (num total de 16) que ficaram abaixo do limite de detectável, 5,00 ppm na solução digerida, o que corresponde a cerca de 1 ppm para a quantidade de biomassa pesada (representação gráfica elaborada com estes valores).

Dada a proximidade dos valores obtidos entre fracções verdes e castanhos e o próprio limite de detecção do método, não se poderão realizar grandes associações entre as concentrações determinadas, o papel que o cobalto desempenha nas plantas e qual a sua resposta perante a lixiviação na biomassa.

(xiii) Vanádio

O vanádio (V) é um oligoelemento essencial para as plantas, em especial na formação de enzimas vitais em determinados processos bioquímicos, como é o caso da fotossíntese. A sua determinação nas amostras de biomassa foi efectuada por IPCC e apresentada de seguida na tabela 25.

Tabela 25: Dados relativos ao teor de vanádio, obtidos por IPCC e a partir da extracção em meio ácido das amostras de biomassa lixiviada.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	V solução [µg/L]	V biomassa bs [ppm]	V biomassa cinzas [ppm]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	< 5	-	-
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	< 5	-	-
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	< 5	-	-
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	8,77	1,87	1,10E+02
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	13,8	1,89	1,84E+02
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	16,2	1,80	1,77E+02
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	8,65	1,86	1,53E+02
	Castanhos			< 5	-	-
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	10,4	1,85	1,78E+02
	Castanhos			< 5	-	-

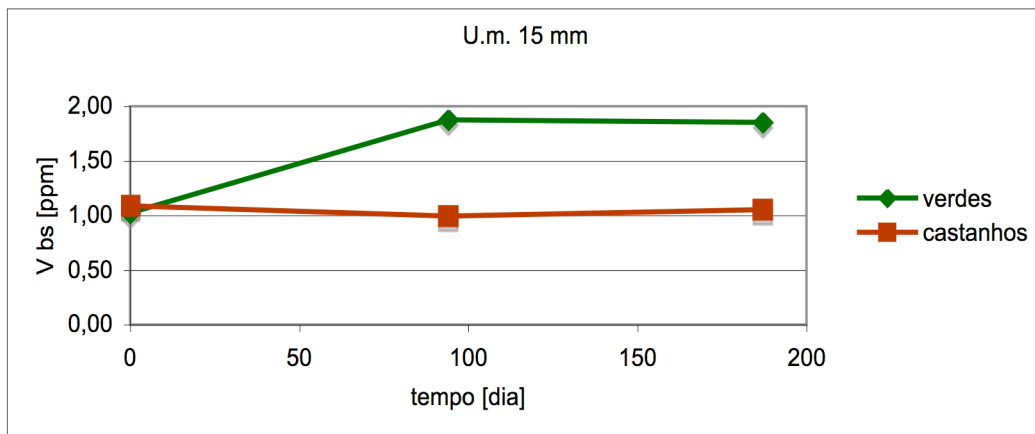


Figura 67 – Teor de vanádio na biomassa lixiviada de *Ulex micranthus* com diâmetros compreendidos entre 14 e 16 mm (base seca).

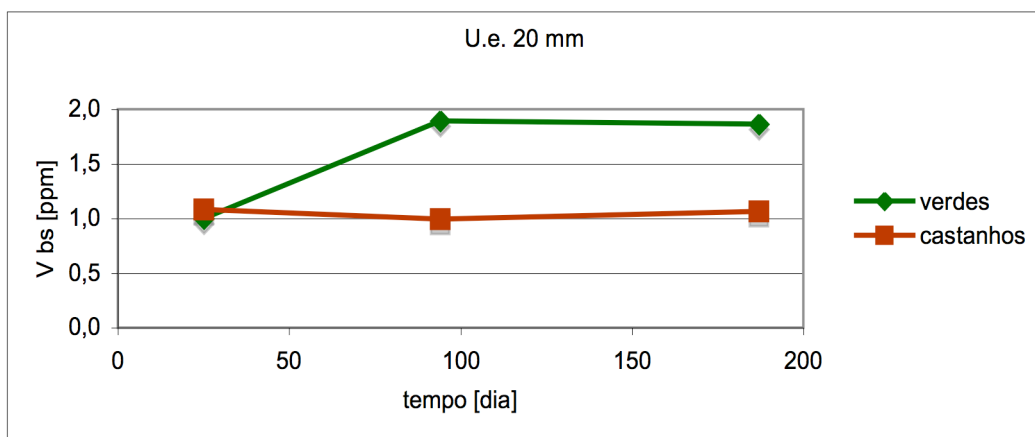


Figura 68 – Teor de vanádio na biomassa lixiviada de *Ulex europaeus* com diâmetros compreendidos entre 20 e 22 mm (base seca).

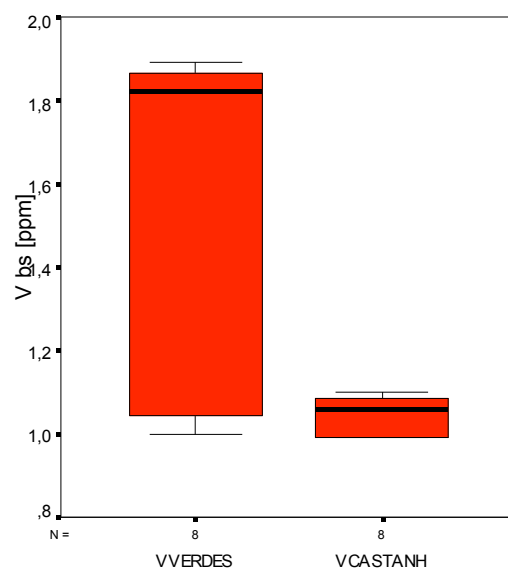


Figura 69 – Teor de vanádio nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Mais uma vez, os dados obtidos indicam que estamos na presença de concentrações muito pequenas, pelo que na maior parte das amostras não foi possível chegar a qualquer valor. De referir apenas que as únicas concentrações mesuráveis correspondem às fracções verdes das plantas, o que vem ao encontro das funções desempenhadas pelo vanádio nas plantas.

(xiv) Síntese dos resultados da extracção em meio ácido

Depois de apresentados os resultados das concentrações de cada elemento, extraídos a partir da digestão ácida da biomassa, procedeu-se à sua conversão numa unidade comum, ppm em base seca, e à sua representação gráfica, figura 70.

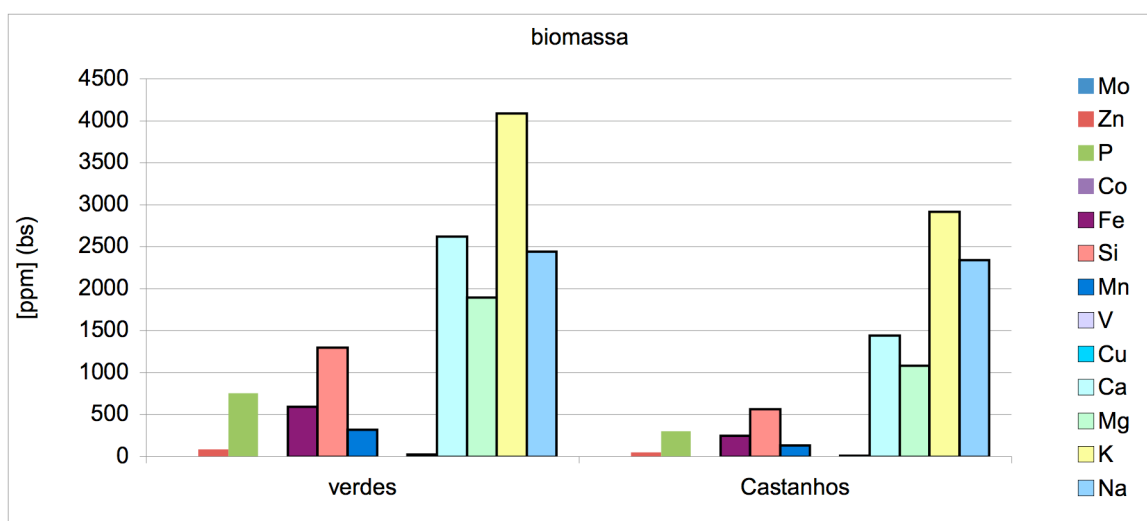


Figura 70 – Teor da globalidade de nutrientes analisados a partir da digestão da biomassa em meio ácido.

Neste gráfico da figura 70, podemos verificar que o elemento de sódio, em conjunto com os designados macronutrientes (N, P, S, Ca, Mg e K) são encontrados em maiores quantidades nas biomassa, e em regra geral, em maiores concentrações nas fracção verdes.

O potássio é o elemento cujo teor é mais expressivo e também aquele sobre o qual os efeitos da lixiviação se revelaram mais eficazes (em particular na fracção verde), observando-se uma redução de 1,38 % em bs, para a forma solúvel em água, e 0,76 % em bs, na extracção em meio ácido.

Nas cinzas, os elementos de ferro e principalmente a sílica, parecem adquirir maior representação, sobretudo devido às suas características de ausência de mobilidade em função da lixiviação da água das chuvas.

e) Elementos característicos da matéria orgânica

No conjunto de amostras de biomassa, recolhidas em vários momentos deste estudo, foi elaborada uma análise a alguns dos elementos mais característicos da matéria orgânica: carbono, azoto, hidrogénio e enxofre. Verifica-se que independentemente do elemento analisado, os resultados não apresentavam qualquer variação visível em função do processo de lixiviação. Desta forma, os dados serão apresentados individualmente e meramente do ponto de vista das fracções verdes e castanhas da biomassa, numa base seca a 45 °C (forma a partir da qual foi elaborada a análise).

(i) Azoto

A maior fonte de azoto (N) inorgânico que pode ser absorvida pelas raízes das plantas, encontra-se na forma de nitratos (NO_3^-) e amónia (NH_3^+), sendo a maioria da amónia incorporada nos compostos orgânicos das raízes e os nitratos encaminhados e imediatamente mobilizados no xilema, ou armazenados nos vacúolos dos rebentos, raízes e órgãos de armazenamento (Marschner, 1995; Figueira, 2000).

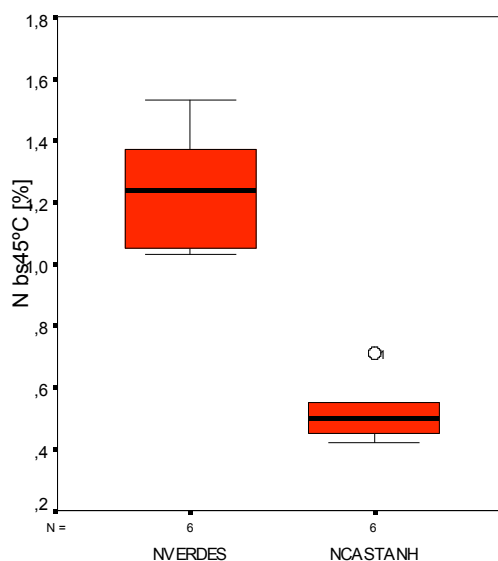


Figura 71 – Teor de azoto nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca a 45 °C), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Os resultados obtidos neste estudo revelaram maiores concentrações de azoto nas partes verdes da biomassa. Se considerarmos que o local de maior armazenamento deste elemento, as raízes, permaneceram no solo depois de efectuado o corte das plantas, as maiores concentrações de azoto na fracção verde poderão estar relacionadas com o facto de ocorrerem reacções de redução dos nitratos em amónia, precisamente nas folhas, onde estão localizadas enzimas como a nitrato redutase (Marschner, 1995).

Tendo em conta que o azoto é considerado o nutriente mais importante para o crescimento das plantas, é interessante verificar que os resultados deste estudo confirmam as fracções verdes das plantas como locais ricos neste elemento. Se pensarmos que as folhas, espinhos e outras partes verdes não são tão desejáveis do ponto de vista energético, poderá considerar-se a sua remoção “in situ” como uma medida adequada e que permitirá a devolução deste nutriente aos ciclos naturais do local (Heilmen e Norby, 1997).

(ii) Carbono

O carbono (C) é a base principal da química orgânica e o elemento a partir do qual fazem parte todos os seres vivos.

A relação C/N é um dos parâmetros analisados para determinar o grau de decomposição da matéria orgânica, já que os microorganismos absorvem estes dois elementos numa proporção ideal. O carbono funciona como a fonte de energia necessária à assimilação de azoto nos compostos orgânicos.

Para uma relação de C/N=20, o azoto não limita a velocidade do processo de compostagem, mas acima de C/N=80, a degradação termófila é afectada pela deficiência em azoto. Para C/N<30, parte do azoto é perdido para a atmosfera na forma gasosa (amónia), sendo a proporção mais favorável a degradação da matéria orgânica, sem perdas de azoto, a zona entre 35 e 40.

Depois de terminado o processo de compostagem, o produto final deverá ter uma relação C/N na ordem dos 12-20 e para valores mais elevados verifica-se o fenómeno de transferência de azoto dos solos para o composto.

Neste processo existem outros factores que o influenciam, como é o caso do pH e a concentração de fósforo, mas em virtude de este ser consumido numa proporção muito mais baixa (C/P~5000), não é frequente que se torne um limitante do processo (Gomes, 2004).

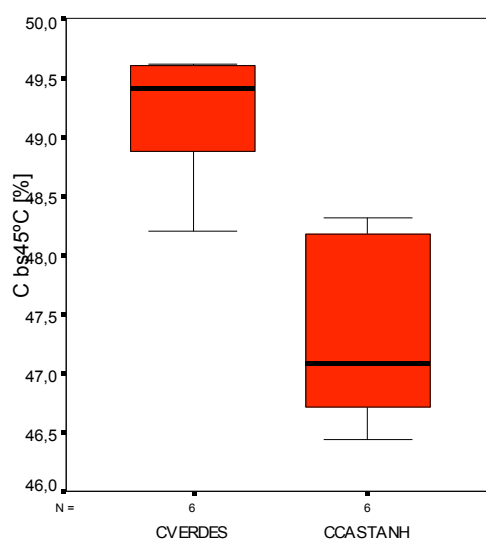


Figura 72 – Teor de carbono nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca a 45 °C), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

A análise de carbono nas amostras de biomassa, figura 72, revelou grande proximidade nas concentrações nas duas fracções analisadas, embora maiores nas partes verdes das amostras da biomassa estudada.

Se compararmos estes dados com os da análise elementar de azoto, verificamos que as concentrações de azoto presentes nas fracções verdes poderão criar condições favoráveis ao processo de compostagem. Ainda assim, face à aparente estabilidade da composição elementar da biomassa, este fenómeno não terá ocorrido com grande vigor.

(iii) Hidrogénio

O hidrogénio (H) é também um dos principais constituintes dos seres vivos, formando com o carbono a base de todas as moléculas orgânicas.

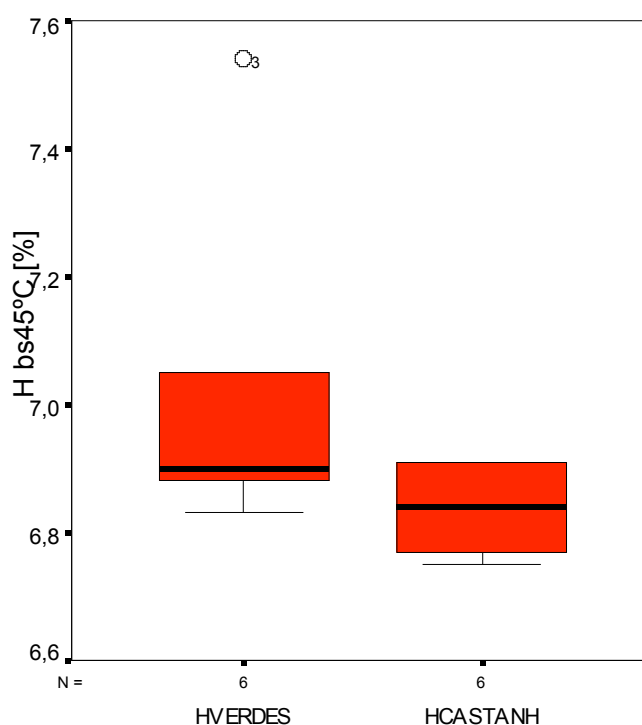


Figura 73 – Teor de hidrogénio nas fracções verdes e castanhas de todas as amostras de biomassa analisadas (base seca a 45 °C), com representação sob a forma de caixas de bigodes.

Os resultados apresentados na figura 73, permitem verificar que este é o elemento que contribui mais para o peso da biomassa seca a 45 °C, observando-se uma proximidade nos dados obtidos para as fracções em que os exemplares destas espécies vegetais foram divididas. Ainda assim, é possível detectar concentrações ligeiramente mais elevadas nas partes verdes das plantas.

(iv) Enxofre

Existia alguma curiosidade para conhecer qual o teor de enxofre (S) presente na biomassa do tojo, em virtude de dos compostos elementares, ser aquele que parece sofrer maior variação nas espécies vegetais. No entanto, em função de este aparecer em menores quantidades, não foi possível obter qualquer concentração mensurável nas amostras analisadas.

(v) Síntese da análise de elementos característicos da matéria orgânica

Analisando a globalidade destes resultados (para uma base seca a 45 °C), verificamos que o carbono é o componente que se encontra presente em maior quantidade (cerca de 48%), seguindo-se o hidrogénio (aproximadamente 7%), o azoto (que anda à volta de 1%) e, em último lugar o enxofre, para o qual não foi possível quantificar a sua concentração, mas que andarà certamente abaixo de 1%. O teor aproximado de oxigénio poderá ser obtido por diferença, devendo representar cerca de 44 % em bs45, do peso desta biomassa.

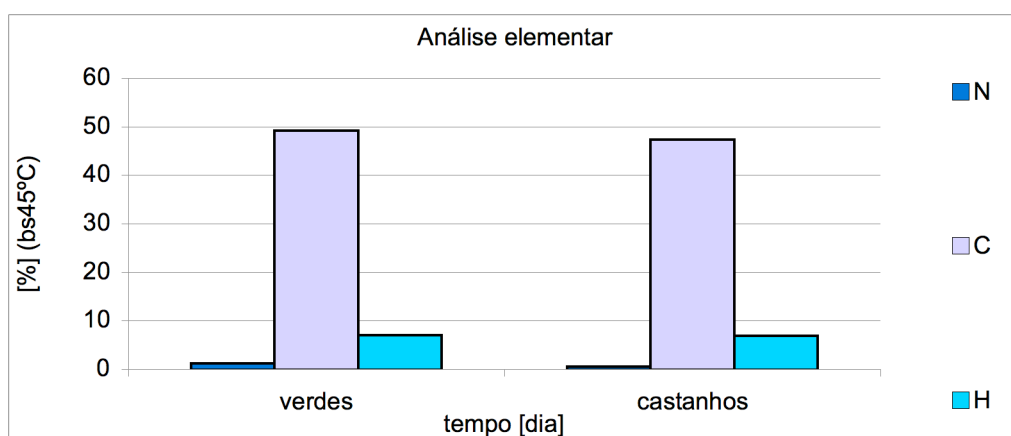


Figura 74 – Resultados globais da análise elementar.

Em todos os casos, verificamos uma ligeira superioridade no teor destes elementos nas fracções verdes, comparativamente às partes castanhas dos exemplares de biomassa estudada.

Trabalhos desenvolvidos por Regueira *et al* (2001), procuraram conhecer os efeitos sazonais na composição elementar de algumas espécies de biomassa arbustiva na região da Galiza, Espanha. Uma das espécies estudadas foi precisamente o *Ulex europaeus*, verificando-se a seguinte média de concentrações em base seca a 105°C: 1,5% de azoto; 51,6 % de carbono; 6,6 % de hidrogénio; e 0,35 % de enxofre.

Perante estes dados, podemos verificar a proximidade dos resultados obtidos nestes dois estudos. Comparativamente, verificamos que o período em que foi realizado o corte de biomassa para a construção da pilha, durante o mês de Outubro, corresponde no outro estudo a um período em que se registaram concentrações de azoto, hidrogénio e enxofre mais elevadas que nos

restantes meses, pelo que poderá estar relacionado com sinais de alguma actividade vegetal. De facto, a presença de flores nos exemplares de *Ulex europaeus* é um sinal desta actividade, não se verificando o mesmo na espécie de *Ulex micranthus*.

4. Fibras

Para poder alargar o conhecimento sobre a constituição deste tipo de biomassa e para, ao mesmo tempo, avaliar o grau de degradação que sofreu durante o período de estudo, procedeu-se à determinação do teor das fibras, hemiceluloses, lenhina e celulose.

Para resíduos sólidos, sabe-se que a compostagem permite a degradação total da hemicelulose, decomposta em primeiro lugar, seguindo-se a celulose que oscila entre 54-91% e finalmente a lenhina, a fibra mais resistente e que não ultrapassa os 43% (Wihersaari, 2005)

Outra forma de avaliar o grau de degradação de determinado composto é através da diminuição da razão Celulose/Lenhina, uma vez que apesar de poder ocorrer degradação da lenhina, encontramos celulose sempre em maiores quantidades e com degradações também maiores. (Komilis e Hamb, 2003)

No entanto, como podemos observar na tabela 26, os resultados obtidos com o decorrer deste trabalho, não parecem sugerir a ocorrência dos efeitos da degradação da matéria orgânica, já que não foram detectadas alterações significativas na composição das fibras na biomassa lixiviada.

Tabela 26: Dados relativos à determinação de fibras nas amostras de biomassa.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Hemicelulose bs [%]	Lenhina bs [%]	Celulose bs [%]	Teor fibras total bs [%]
U.e.	Verdes	22	25	17,7	4,3	48,2	70,2
	Castanhos			21,7	4,9	57,6	84,2
U.e.	Verdes	15	25	19,7	7,3	44,8	71,8
	Castanhos			31,6	7,4	50,1	89,1
U.m.	Verdes	16	94	31,9	4,3	39,9	76,2
	Castanhos			38,7	4,0	44,4	87,2
U.e.	Verdes	20	94	19,8	3,9	51,7	75,4
	Castanhos			23,0	3,1	60,5	86,6

Paralelamente a estes dados, durante a realização deste trabalho surgiu a oportunidade de determinar o teor de fibras através de uma técnica cromatográfica. Dada a impossibilidade de enviar não mais do que uma amostra, foi seleccionado o exemplar da espécie *Ulex europaeus*

com 22 mm de diâmetro, recolhido após 25 dias de lixiviação. Os resultados desta análise para a fracção de verdes indicam a presença de 16,33 % de hemiceluloses; 25,85 % de lenhina; e 27,12 % celulose. Relativamente à fracção de castanhos, temos 19,13 % de hemicelulose; 27,93 % de lenhina; e 33,62 % de celulose.

Os resultados obtidos neste outro método, parecem confirmar a quantidade de hemiceluloses presentes nas amostras, mas tendo em conta que neste trabalho se utilizou o permanganato de potássio para a digestão da lenhina, é provável que esta não se tenha degradado por completo, sendo por isso quantificada enquanto celulose.

Dada a ausência de sinais de degradação destas amostras de biomassa lixiviada, apresentaremos os resultados obtidos neste estudo meramente do ponto de vista de comparação entre as duas fracções separadas e atendendo ao tamanho dos exemplares recolhidos.

a) Hemiceluloses

Os resultados ilustrados na figura 75 a e b), permitem observar a maior contribuição de hemiceluloses associada à parte castanha das plantas, sendo maior a presença naquelas com caules mais pequenos.

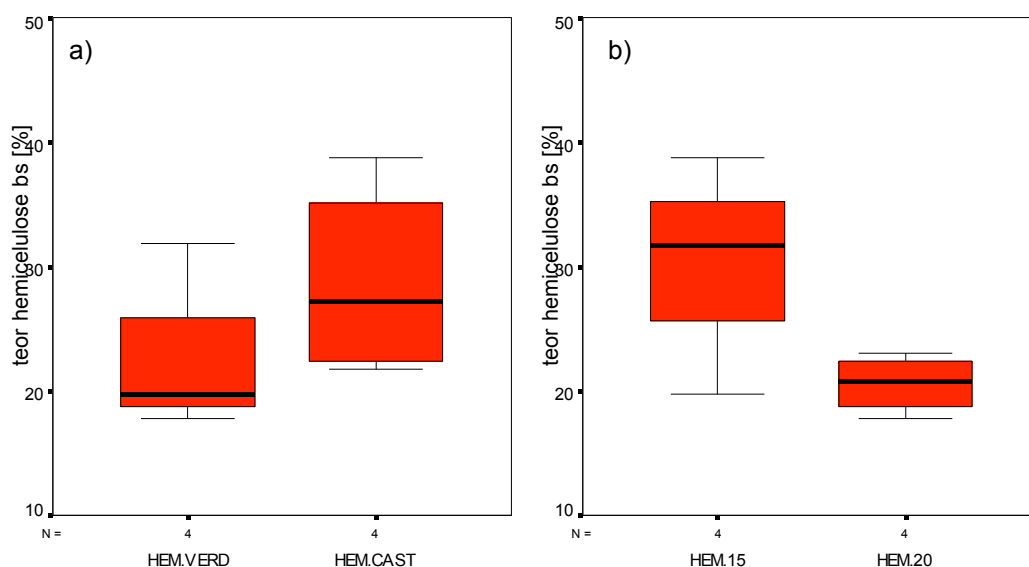


Figura 75 – Representação do teor de hemicelulose sob a forma de caixas de bigodes: a) Distinção entre fracção verde e castanha da totalidade das mostras de biomassa; b) Distinção por diâmetro do caule da totalidade dos exemplares amostrados.

As plantas mais pequenas (e provavelmente mais jovens), contêm um teor de hemiceluloses superior (rondando os 30 %), enquanto que as partes verdes correspondem às concentrações mais baixas de hemicelulose (22 % de valor médio). A presença da hemiceluloses parece evidenciar que se trata de um tipo de fibras característico dos caules de plantas menos desenvolvidas, o que parece fazer algum sentido se pensarmos que são fibras que se encontram

intercaladas às microfibrilhas de celulose, impedindo que estas se toquem e conferindo maior elasticidade.

Se observarmos os resultados obtidos, verificamos que o valor máximo do teor de hemicelulose corresponde à fracção castanha do único exemplar amostrado pertencente à espécie *Ulex micranthus*. De facto, a fracção verde deste exemplar é a que apresenta o segundo valor mais alto, pelo que poderemos deduzir que estamos na presença de uma característica distinta entre as duas espécies consideradas neste trabalho.

b) Lenhina

A lenhina é uma fibra que pelas suas características se encontra associada às paredes celulares, conferindo às plantas rigidez, impermeabilidade e resistência contra ataques micrológicos e mecânicos.

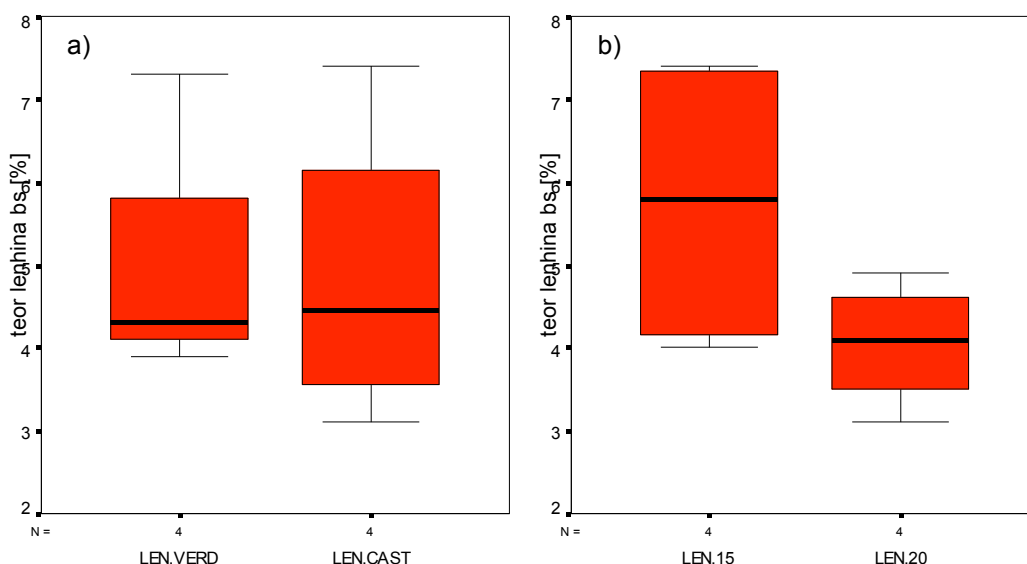


Figura 76 – Representação do teor de lenhina sob a forma de caixas de bigodes: a) Distinção entre fracção verde e castanha da totalidade das mostras de biomassa; b) Distinção por diâmetro do caule da totalidade dos exemplares amostrados.

Os resultados obtidos para o teor de lenhina nas amostras de biomassa estão representados nas figuras 76 a) e b), onde podemos verificar que as concentrações mais elevadas estão associadas à fracção de castanhos, em especial por esta incluir os caules das plantas, tipicamente ricos nesta fibra. À semelhança da celulose, verificamos que também os exemplares mais pequenos apresentam os valores mais elevados de lenhina, mas neste caso inferiores para a espécie de *Ulex micranthus*.

Se tivermos em conta que tanto o cobre como o manganês são elementos que estão envolvidos nos mecanismos de produção de lenhina (Marschner, 1995), será interessante verificar

que os exemplares que apresentaram maiores valores de lenhina (exemplares pertencentes à espécie *Ulex europaeus* amostrados ao 25º dia de lixiviação e com 22 e 15 mm de diâmetro, respectivamente), correspondem precisamente a amostras com elevadas concentrações destes dois metais.

Ainda assim, e como podemos verificar nos resultados obtidos no método alternativo anteriormente indicado, não nos podemos esquecer que este método contempla uma margem de erro relativamente a esta fibra, já que o uso do permanganato de potássio pode levar à sua contabilização como celulose, que pode não ser totalmente oxidada pelo uso deste reagente.

c) Celulose

A celulose é uma substância de cor branca, sendo dos principais constituintes das paredes das células vegetais e encontra-se intrinsecamente ligada às hemiceluloses e lenhina (Tavares, 2006).

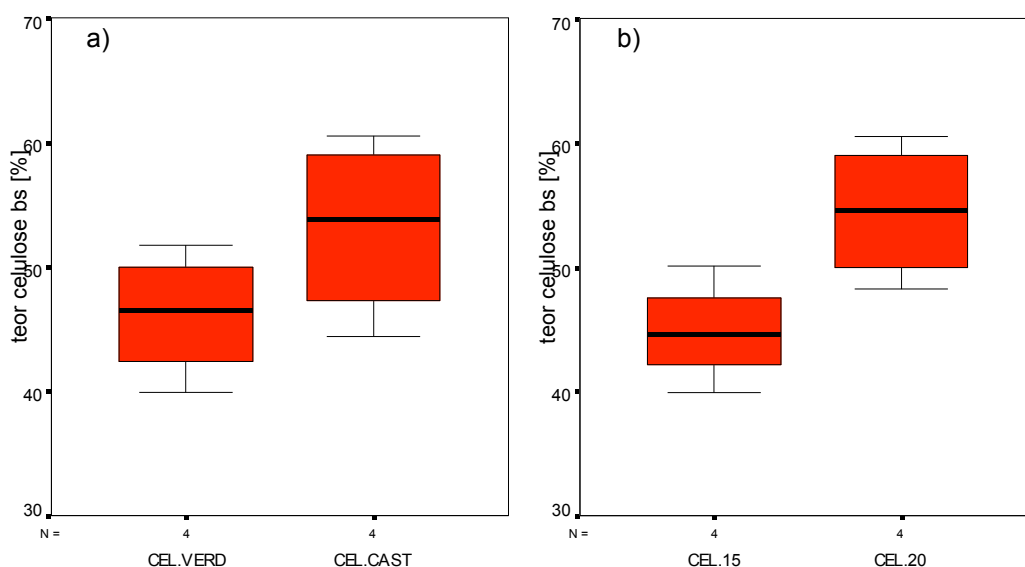


Figura 77 – Representação do teor de celulose sob a forma de caixas de bigodes: a) Distinção entre fracção verde e castanha da totalidade das mostras de biomassa; b) Distinção por diâmetro do caule da totalidade dos exemplares amostrados.

Nas figuras 77 a) e b) podemos observar os resultados do teor de celulose na biomassa, e não é de estranhar quando encontramos as concentrações mais elevadas associadas às fracções castanhas e às plantas de maiores dimensões.

À semelhança do que acontece na madeira de outras espécies arbóreas, a celulose é a fibra com maior representação no tojo, e para a biomassa amostrada chega a representar mais de metade do peso seco das plantas.

D. Resultados da caracterização do lixiviado da biomassa

Para poder enriquecer o estudo do processo de lixiviação investigado neste trabalho, foi necessário alargar o estudo dos parâmetros determinados na biomassa para o próprio lixiviado, complementando com um conjunto de análises a propriedades apenas mesuráveis neste tipo de amostras líquidas.

Nos períodos que corresponderam a maiores quedas de precipitação foi possível recolher volumes de amostras de lixiviado e água da chuva suficientes para a caracterização de todo o conjunto de parâmetros analisados. Noutros casos, esta análise teve de se restringir a apenas alguns, constituindo o volume recolhido, um factor determinante na caracterização do lixiviado.

A análise à água da chuva recolhida no reservatório do pluviómetro apresenta-se como um branco para as amostras de lixiviado, permitindo detectar quaisquer interferências das variáveis ambientais no decorrer do processo.

1. *pH*

O pH das amostras de lixiviado foi monitorizado à medida que foram recolhidas as amostras de lixiviado e precipitação.

Tabela 27: Resultados de pH para amostras de lixiviado e precipitação.

Nº dias	pH lixiviado	pH precipitação
21	4,90	5,10
25	6,30	6,30
29	6,30	6,20
33	6,90	-
40	6,64	6,36
45	7,05	6,19
68	7,30	6,78
88	7,25	6,46
95	6,62	6,34
110	7,00	6,26
122	6,60	6,48

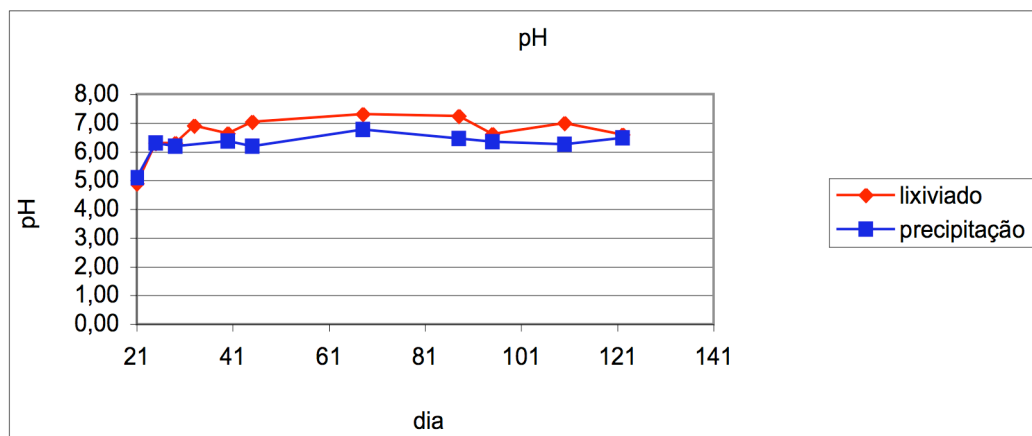


Figura 78 – Representação gráfica dos resultados de pH nas amostras de lixiviado e precipitação.

Como podemos observar pela tabela 27 e figura 78, com a excepção do dia nº 21, para o qual deverá ter ocorrido uma má calibração do equipamento, os valores de pH mantiveram-se relativamente constantes durante o período de tempo em que decorreu este estudo. Verificamos também que os valores para o lixiviado foram ligeiramente superiores aos da lixiviação, devendo estar relacionado com o tipo de elementos solúveis que contém.

2. Condutividade

A condutividade é um método que permite determinar a quantidade de sais dissolvidos de uma forma extremamente rápida. Neste estudo, a condutividade foi utilizada para procurar responder em antemão a eventuais alterações na concentração de outros elementos analisados, revelando-se especialmente útil quando era necessário efectuar diluições de amostras.

Tabela 28: Resultados da condutividade para amostras de lixiviado e precipitação.

Nº dias	Cond [$\mu\text{s.cm}^{-1}$]	Cond [$\mu\text{s.cm}^{-1}$]
	lixiviado	precipitação
21	166	24
25	317	16
29	319	23
33	158	-
40	73	22
45	141	65
68	684	46
88	626	21
95	548	27
110	130	15
122	151	23

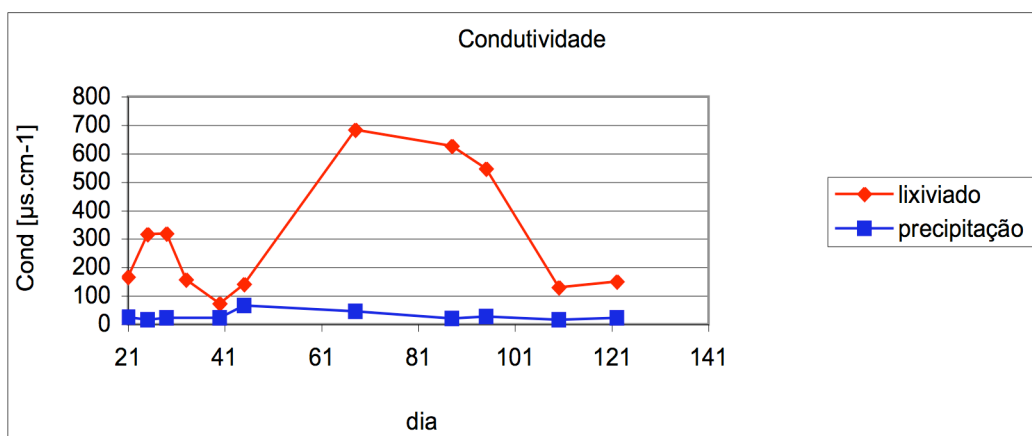


Figura 79 – Representação gráfica dos resultados de condutividade nas amostras de lixiviado e precipitação.

Como podemos observar na tabela 28 e figura 79, a condutividade da água da chuva é muito próxima de zero, por vezes alterada quando caíam partículas no interior do reservatório do pluviómetro.

Relativamente às amostras de lixiviado, observamos uma curva em forma de “S”, onde existe uma zona máxima relativa aos dias nº 25 e 29 ($319 \mu\text{s.cm}^{-1}$), decrescendo e voltando a aumentar a partir do dia nº 41, até atingir o máximo absoluto no dia nº 68 ($684 \mu\text{s.cm}^{-1}$).

Se compararmos estes resultados com os dados da queda de precipitação (figura 10), verificamos que os valores máximos de condutividade correspondem a períodos com pouca

pluviosidade, o que poderá significar que as amostras líquidas poderão eventualmente estar mais concentradas em função da evaporação e do menor volume de água recolhido no tabuleiro.

3. Amónia

Durante o período de tempo em que se recolheram amostras de lixiviado e precipitação, a determinação da amónia (NH_3) foi uma análise à qual se foi dando prioridade, sendo realizada no próprio dia das amostragens, mesmo quando o volume de amostras disponível era reduzido.

Tabela 29: Resultados da concentração de amónia nas amostras de lixiviado e precipitação.

Nº dias	NH_3 [mg/L] lixiviado	NH_3 [mg/L] precipitação
25	0,111	0,030
29	4,853	0,022
33	2,494	-
40	2,451	0,130
45	2,101	0,053
68	37,520	0,166
88	27,260	0,468
95	27,075	0,459
110	3,913	0,183
122	5,735	0,273

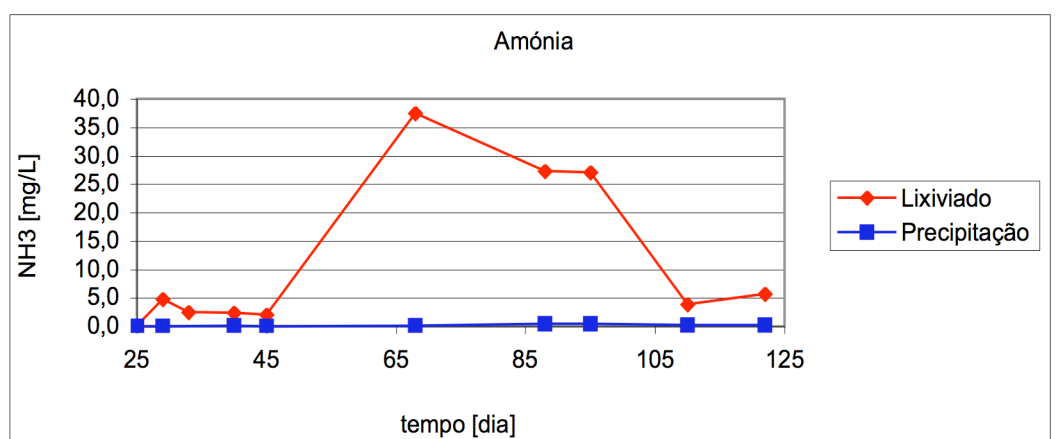


Figura 80 – Representação gráfica das concentrações de amónia determinadas pelo método fluorimétrico nas amostras de lixiviado e precipitação.

Os resultados obtidos, apresentados na tabela 29 e ilustrados no gráfico da figura 80, permitiram caracterizar a evolução da concentração de amónia para um conjunto de amostras considerável (10 momentos de amostragem) e que abrangeu um período de tempo de quase 4 meses (121 dias). A comparação das figuras 79 e 80 (condutividade e amónia), permite observar uma evolução semelhante destes dois parâmetros nas amostras analisadas, o que, como tinha sido referido, é um indício de que estarão interligados.

Os dados apresentados permitem identificar qual o período de tempo necessário até que se começasse a verificar a lixiviação da maior parte de azoto disponível na forma de amónia. Depois de uma fase que coincidiu com baixos níveis de lixiviação da amónia, atingimos uma ponto em que a maior parte deste elemento terá passado a estar disponível na forma solúvel (pouco antes do dia nº 68, onde se verificou o máximo de 37,520 mg/L de NH_3).

Este terá sido o momento em que terá ocorrido o início da degradação de certos compostos ricos em azoto, como são as proteínas, ácidos nucleicos e enzimas que, pela acção continuada da água da chuva, terão começado a perder o seu conteúdo de azoto na forma de amónia. Depois deste período de lixiviação intensiva, verificámos na amostragem do dia nº 110, que as concentrações se voltaram a aproximar dos níveis iniciais, apresentando-se este como um ponto de viragem, que estará relacionado com o término desta fase de decomposição do material.

Paralelamente, e em virtude de ter sido necessária a utilização de um eléctrodo selectivo de amónia como parte de outro método para análise do azoto orgânico, foram realizadas leituras para algumas amostras de lixiviado, preservadas em meio ácido. Os resultados, foram ilustrados no gráfico da figura 81, e confirmam os dados obtidos pelo método fluorimétrico, observando-se concentrações ligeiramente inferiores, em virtude de estas leituras terem sido realizadas algum tempo decorrido do dia de amostragem, que mesmo em meio ácido, denotam o carácter extremamente volátil da amónia.

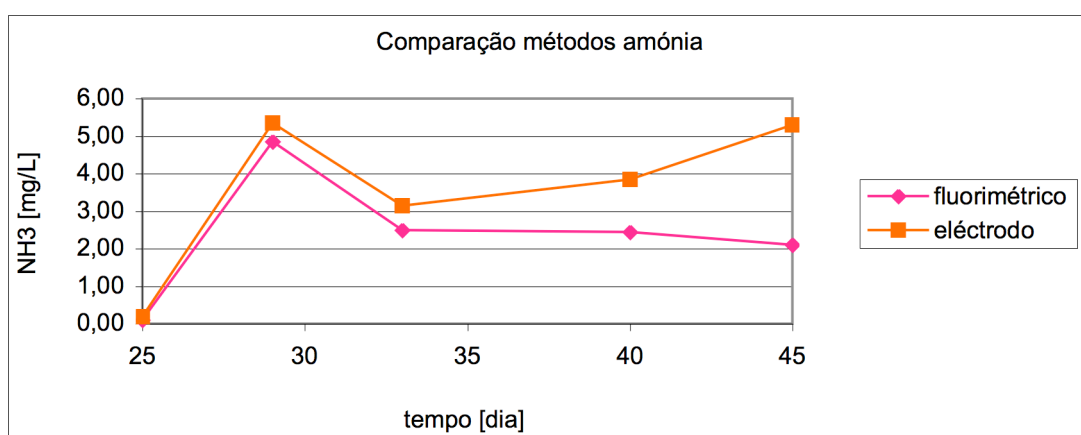


Figura 81 – Comparação gráfica das concentrações de amónia no lixiviados, obtidas a partir do método fluorimétrico e com eléctrodo selectivo.

4. Azoto Kjeldhal

A determinação do azoto orgânico (N-org) foi feita através do método de Kjeldahl, que inclui uma digestão das amostras, convertendo as moléculas deste elemento em amónia, que foi determinada por eléctrodo selectivo.

Para identificar as concentrações do azoto orgânico, foi preparada uma gama de padrões com concentrações conhecidas de amónia, que se digeriram da mesma forma que as amostras. As leituras dos respectivos potenciais eléctricos estão representadas na tabela 30 e permitiram a realização de uma regressão logarítmica, utilizada a calibração do método.

Tabela 30: Leituras do potencial eléctrico dos padrões de amónia digeridos, para determinação do azoto orgânico.

Cocentração do padrão [mg/L]	Potencial [mV]
0,00	-26,20
1,00	-40,00
2,00	-55,60
10,00	-95,10
20,00	-111,57
50,00	-133,60

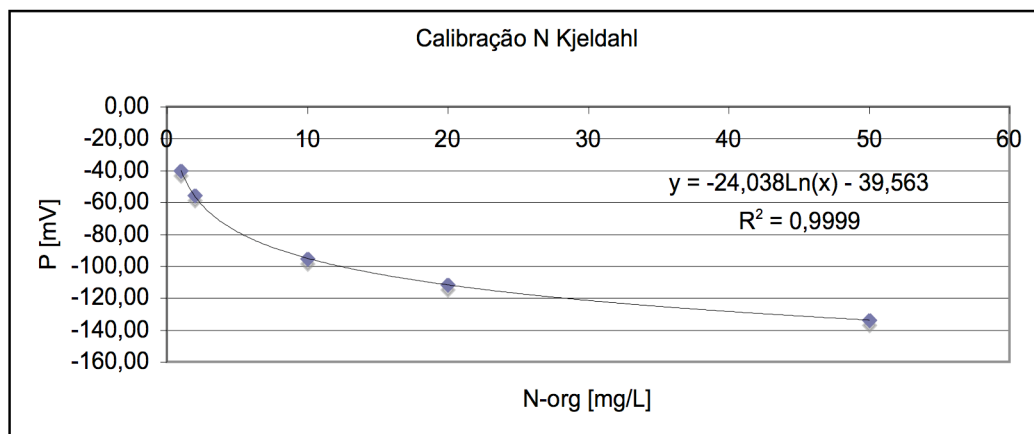


Tabela 31: Regressão logarítmica dos dados relativos aos padrões de amónia, utilizados na determinação do azoto orgânico nas amostras de lixiviado e precipitação.

Tabela 32: Dados relativos à determinação da concentração de azoto orgânico nas amostras de lixiviado e precipitação.

Nº dias	Potencial [mV]	N-org [mg/L]	Potencial [mV]	N-org [mg/L]
	lixiviado	lixiviado	precipitação	precipitação
25	-113,60	21,8	-	-
29	-123,20	32,4	-	-
33	-96,10	10,5	-	-
40	-102,20	13,5	-26,40	0,6
45	-99,60	12,2	-	-

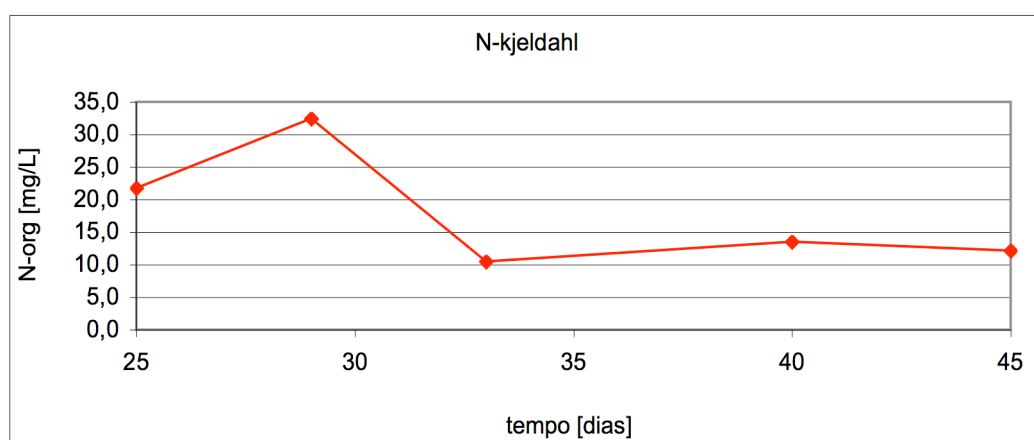


Figura 82 – Representação gráfica das concentrações de azoto orgânico nas amostras de lixiviado, determinadas pelo método Kjeldahl.

A representação gráfica dos resultados, figura 82, permite visualizar facilmente a sua evolução temporal e identificar um ponto máximo na amostra referente ao dia nº 29 (32,4 mg/L). Se sobrepuséssemos graficamente os dados do azoto orgânico e de amónia nas amostras de lixiviado entre o dia nº 25 e 45, verificaríamos uma concordância da variação de ambas (embora com a devida diferença na gama de concentrações). Esta relação era de certa forma esperada, na medida em que se tratam de duas formas de azoto, uma orgânica e outra mineral.

Os resultados da lixiviação parecem evidenciar que o azoto orgânico se encontra presente em maiores quantidades, mas tratando-se de uma forma estável, não está directamente disponível para ser utilizado pelas plantas. Para tal, na natureza existem processos de mineralização, que permitem a sua conversão em amónia, forma a partir da qual passam a poder ser incorporados nas estruturas orgânicas vegetais, satisfazendo as suas necessidades naturais. (Marschner, 1995)

5. Fósforo Total

Para estudar a evolução das concentrações de fósforo no lixiviado da biomassa, procedeu-se a determinação do fósforo total, uma vez que as amostras recolhidas continham partículas em suspensão e havia interesse em conhecer a sua composição global e não somente a fracção solúvel.

O método utilizado envolve uma série de digestões ácidas, culminando com a leitura de espectrofotometria a um comprimento de onda de 880 nm. Foi seleccionada uma gama de padrões de 0,10 a 1,00 mg/L, para os quais se procedeu de forma semelhante às amostras de lixiviado e precipitação, permitindo o estabelecimento da regressão linear apresentada no gráfico da figura 34.

Tabela 33: Resultados da espectrofotometria para os padrões de fósforo, para um comprimento de onda de 880 nm).

Cocentração do padrão [mg/L]	Absorvância
0,00	0,038
0,10	0,060
0,25	0,130
0,50	0,256
1,00	0,520

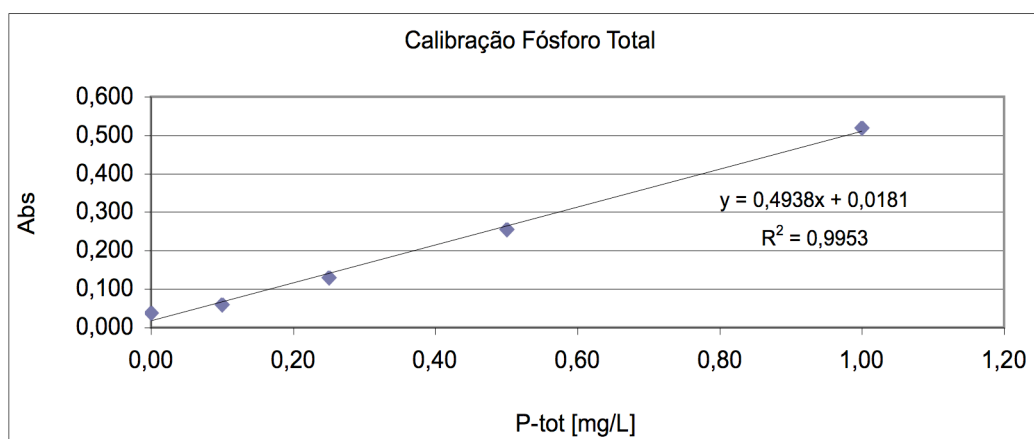


Tabela 34: Regressão linear dos dados relativos aos padrões de fósforo total..

A partir da recta de calibração dos padrões, foi possível determinar a concentrações nas amostras, cujos resultados são apresentados na tabela 35.

Tabela 35: Dados relativos à determinação da concentração de fósforo total nas amostras de lixiviado e precipitação.

Nº dias	Absorvância lixiviado	Factor diluição lixiviado	P-tot [mg/L] lixiviado	Absorvância precipitação	Factor diluição precipitação	P-tot [mg/L] precipitação
25	0,169	5	1,53	-	-	-
29	0,258	5	2,43	-	-	-
33	0,050	1	0,07	-	-	-
40	0,298	1	0,57	0,017	1	0,6
45	0,121	1	0,21	-	-	-

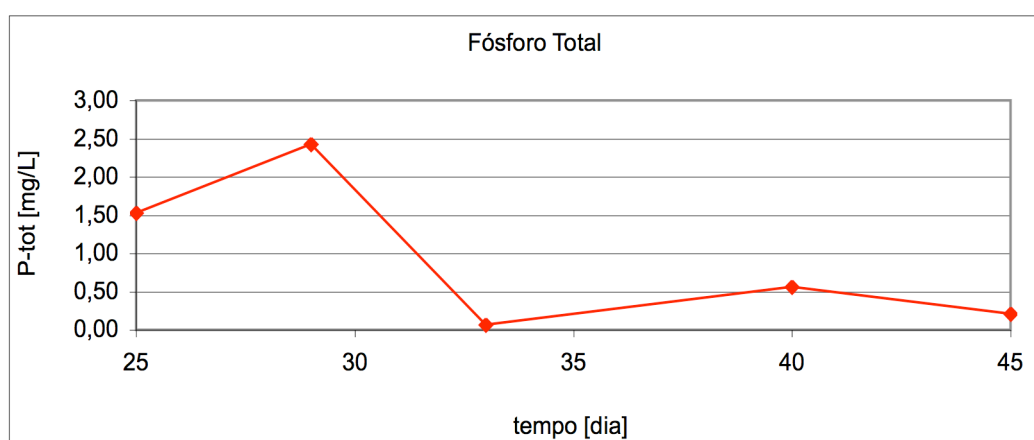


Figura 83 – Representação gráfica das concentrações de fósforo total nas amostras de lixiviado.

O fósforo pode encontrar-se nas plantas incorporado em diversos compostos orgânicos (ATP, açúcares, proteínas, ácidos nucleicos ou lípidos). Tratando-se estes compostos de alguns dos elementos que mais rapidamente degradáveis, é possível relacionar a tendência decrescente do fósforo total logo a partir das primeiras amostras de lixiviado (figura 83), com a sucessiva degradação e perda destes componentes na biomassa (figuras 34 e 35).

6. Cloretos

À semelhança do que aconteceu na determinação do teor de cloretos (Cl^-) solúveis nas amostras de biomassa, também foi utilizado o eléctrodo selectivo para determinar a sua concentração nas amostras de lixiviado e precipitação.

Os resultados referentes às leituras dos padrões estão representados na tabela 36 e permitiram elaborar a regressão linear muito aceitável e que é apresentada na figura 84.

Tabela 36: Leitura do potencial eléctrico dos padrões de cloretos.

Concentração do padrão [mg/L]	Potencial [mV]
10	227
100	173,2
1000	119,1

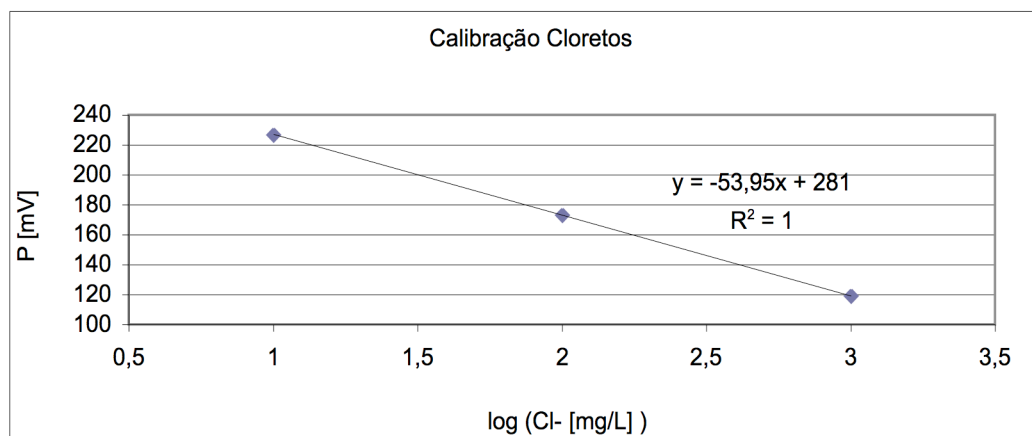


Figura 84 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação do teor de cloretos nas amostras de lixiviado e precipitação.

Tabela 37: Dados usados na determinação do teor de cloretos nas amostras de lixiviados e precipitação.

Nº dias	Potencial [mV] lixiviado	Factor diluição lixiviado	Cl⁻ [mg/L] lixiviado	Potencial [mV] precipitação	Factor diluição precipitação	Cl⁻ [mg/L] precipitação
21	194,7	1	40	-	-	-
25	183,6	1	64	-	-	-
29	183,1	1	65	234	1	11
33	199,8	1	32	-	-	-
40	213	1	18	233	1	12
45	199,2	1	33	-	-	-
68	163,0	1,33	205	-	-	-

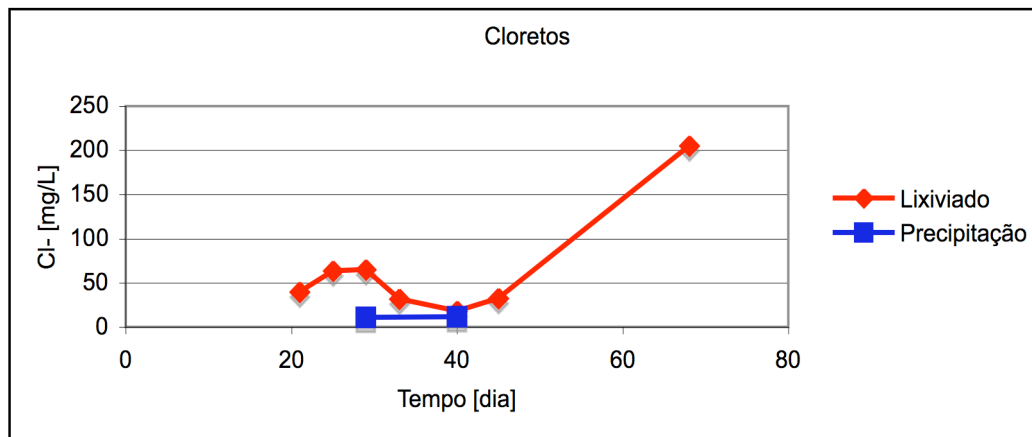


Figura 85 – Representação gráfica das concentrações de fósforo total nas amostras de lixiviado e precipitação.

A partir do gráfico da figura 85, podemos observar um período inicial com concentrações de cloretos relativamente elevadas, seguindo-se uma ligeira diminuição e um aumento acentuado para a última amostra de lixiviado. Estes resultados, em conjunto com as análises da biomassa, leva-nos a concluir que os cloretos, apesar de possuírem uma mobilidade elevada, não se libertam por inteiro nos primeiros dias, sendo a sua lixiviação um processo gradual e que poderá atingir largos meses até à sua cessação (as amostras de biomassa parecem indicar que a lixiviação dos cloretos continuaria mesmo ao fim dos 6 meses para os quais durou este trabalho).

7. Carência Química de Oxigénio

A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada nas amostras de lixiviado para identificar a existência do indício de processos de decomposição da matéria orgânica.

Esta é uma análise que determina a quantidade de oxigénio na degradação da matéria orgânica por processos químicos e, para tal, utilizou-se o método titrimétrico, que envolve uma digestão e titulação com uma solução FAS, cuja normalidade determinada foi de 0,0216 eq/L, e que é utilizada no cálculo das concentrações de oxigénio dissolvido nas amostras de lixiviado e precipitação, apresentadas na tabela 38.

Tabela 38: Dados relativos ao CQO das amostras de lixiviado e precipitação.

Nº dias	V FAS [mL] lixiviado	CQO [mgO ₂ /L] lixiviado	V FAS [mL] precipitação	CQO [mgO ₂ /L] precipitação
25	2,80	360	-	-
29	6,00	280	17,25	2,5
33	12,30	125	-	-
40	14,05	82	17,25	2,5
45	13,70	90	-	-

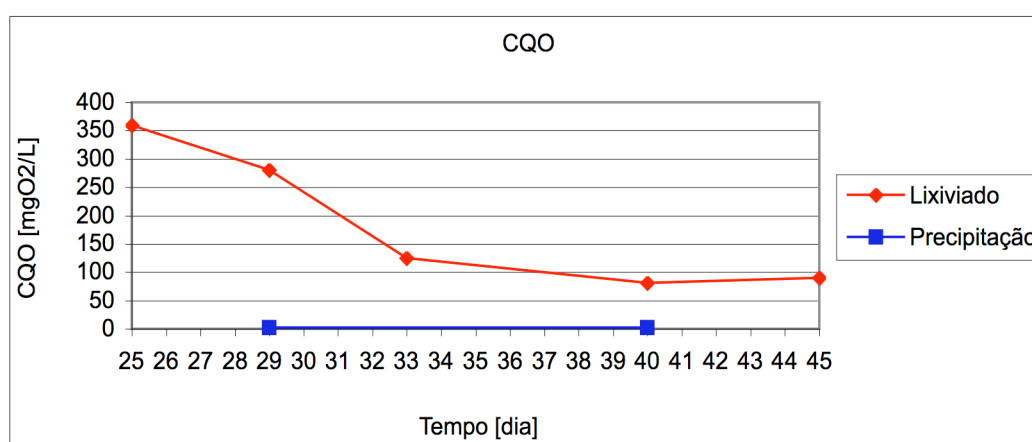


Figura 86 – Representação gráfica do teor de CQO nas amostras de lixiviado e precipitação.

Os dados do CQO representados na figura 86, parecem revelar que a degradação da matéria orgânica na biomassa era elevada aos 25 dias, chegando a atingir os 360 mgO₂/L no lixiviado, o que nos leva a confirmar as suspeitas de que esta era a causa principal para a perda de compostos de azoto e fósforo, coincidindo com as concentrações elevadas destes elementos no lixiviado.

O efeito da decomposição ter-se-á atenuado a partir do dia nº 33 até à data da última amostragem deste parâmetro (dia nº 45), mas isto não significa que numa fase posterior, a degradação de matéria orgânica não tenha voltado a fazer-se sentir com maior intensidade.

8. Nutrientes

À semelhança do que tinha sido efectuado nas amostras de biomassa, também se procedeu à determinação da concentração de alguns elementos no lixiviado, seleccionando, neste caso, aqueles que eram susceptíveis de se encontrarem em maiores quantidades na forma solúvel, com o objectivo de estabelecer a sua comparação.

a) Potássio

Tratando-se o potássio (K) do elemento que à partida seria mais facilmente mobilizado pelo processo de lixiviação, era importante proceder ao seu estudo nas amostras de lixiviado e estabelecer uma comparação com as análises das amostras de biomassa.

A sua determinação envolveu espectrofotometria de emissão atómica, seleccionando-se uma gama de padrões de 0,10 a 10,00 ppm, para os quais se estabeleceu uma relação linear com os valores da leitura de intensidade.

Tabela 39: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de potássio, para o comprimento de onda de 766,5 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Intensidade média
0,00	0,000
0,10	0,005
0,50	0,026
2,00	0,148
4,00	0,364
10,00	0,931

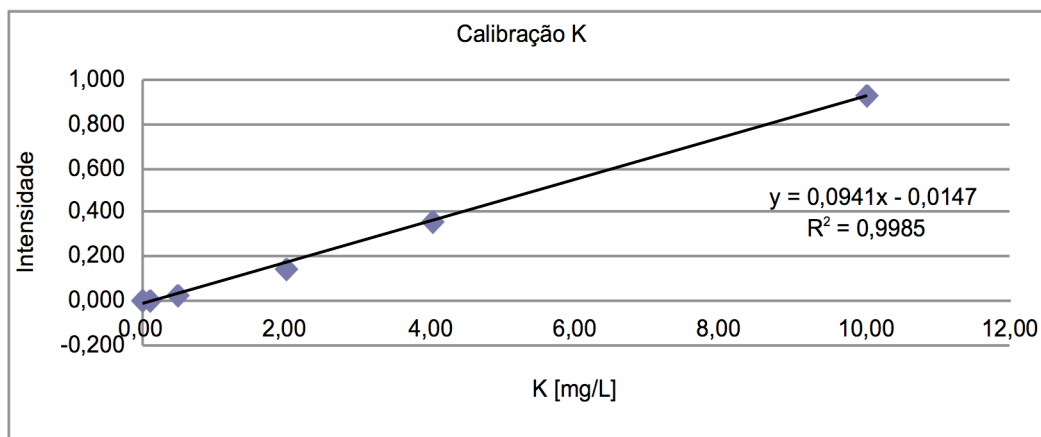


Figura 87 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de lixiviado e precipitação.

O declive da recta revela uma resposta aceitável do equipamento utilizado e obteve-se uma boa relação linear a partir dos dados dos padrões ($r^2=0,9985$).

Tabela 40: Dados relativos à concentração de potássio nas amostras de lixiviado e precipitação para o comprimento de onda de 766,5 nm.

Nº dias	Intensidade lixiviado	Factor diluição lixiviado	K [mg/L] lixiviado	Intensidade precipitação	Factor diluição precipitação	K [mg/L] precipitação
25	0,838	5	45,250	-	-	-
29	0,904	5	48,751	-	-	-
33	0,581	1	6,320	-	-	-
40	0,916	1	9,874	0,012	1	0,291
45	0,405	4	17,811	-	-	-
110	0,366	4	16,171	0,013	1	0,298
122	1,006	4	43,329	0,040	1	0,588

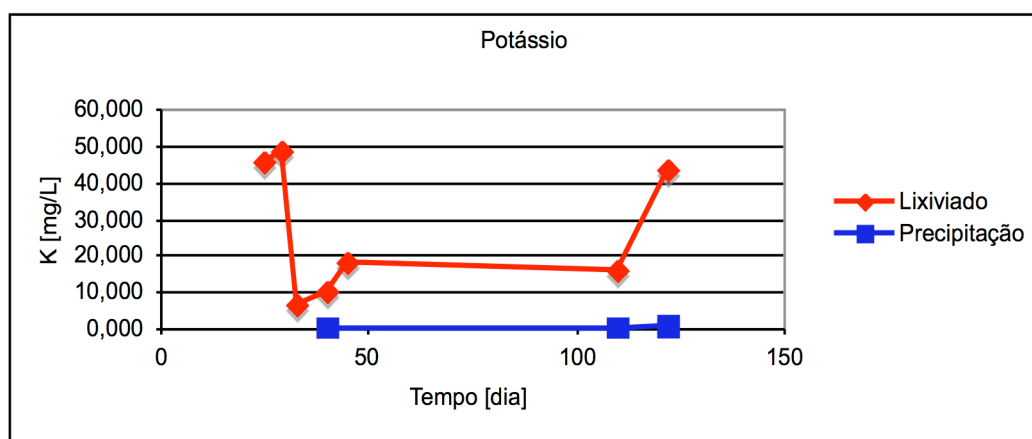


Figura 88 – Representação gráfica das concentrações de potássio nas amostras de lixiviado e precipitação.

Estes resultados vêm confirmar a eficácia com que o potássio é mobilizado pelo efeito da passagem da água da chuva na biomassa. Se compararmos estes dados com os da figura 10 (precipitação), verificamos que os máximos relativos correspondem aos períodos em que se registaram quedas de precipitação mais acentuadas (dia nº 29 com 48,751 mg/L e dia nº 122 com 43,329 mg/L) e, juntamente com o cloro, o potássio é o elemento que aparece em maiores concentrações no lixiviado.

O processo de lixiviação deste elemento não parece extinguir-se com as primeiras chuvadas, não se observando uma estabilização nas amostras ao fim de 41 dias. De facto, se verificarmos os dados relativos à sua concentração de potássio nas amostras de biomassa, verificamos que ao fim de 6 meses de exposição do material à chuva, sobram ainda cerca de 0,20 a 0,30 % em base seca, dos quais a quase totalidade estará disponível na forma solúvel

Estes resultados vêm confirmar a eficiência da lixiviação na remoção do potássio, o que, como já tínhamos visto, traz diversas vantagens aos processos de queima da biomassa para a produção de energia.

b) Sódio

A determinação das concentrações de sódio (Na) nas amostras de precipitação e lixiviado foi realizada a partir dos dados de espectrofotometria de emissão atômica, realizada a partir de uma gama de padrões de 0,10 a 10,00 ppm.

Tabela 41: Dados da espectrofotometria de emissão atômica para os padrões de sódio para o comprimento de onda de 589,0 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Intensidade média
0,00	0,009
0,10	0,009
0,50	0,150
2,00	0,328
4,00	0,653
10,00	1,111

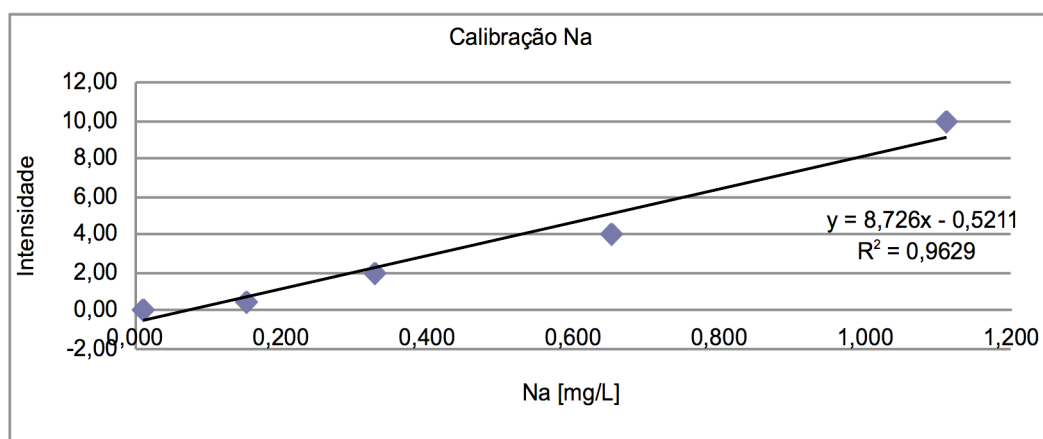


Figura 89 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de lixiviado e precipitação, para o comprimento de onda de 766,5 nm.

A regressão linear voltou a ser relativamente aceitável ($r^2=0,9629$), utilizando-se esta equação para o cálculo das concentrações deste elemento nas amostras de lixiviado e precipitação.

Tabela 42: Dados relativos à concentração de sódio nas amostras de lixiviado e precipitação

Nº dias	Intensidade lixiviado	Factor diluição lixiviado	Na [mg/L] lixiviado	Intensidade precipitação	Factor diluição precipitação	Na [mg/L] precipitação
25	0,753	5	30,263	-	-	-
29	0,784	5	31,586	-	-	-
33	0,615	1	4,845	-	-	-
40	0,969	1	7,937	0,505	1	3,883
45	0,570	4	17,823	-	-	-
110	0,624	4	19,696	0,365	1	2,667
122	1,033	4	33,960	0,566	1	4,415

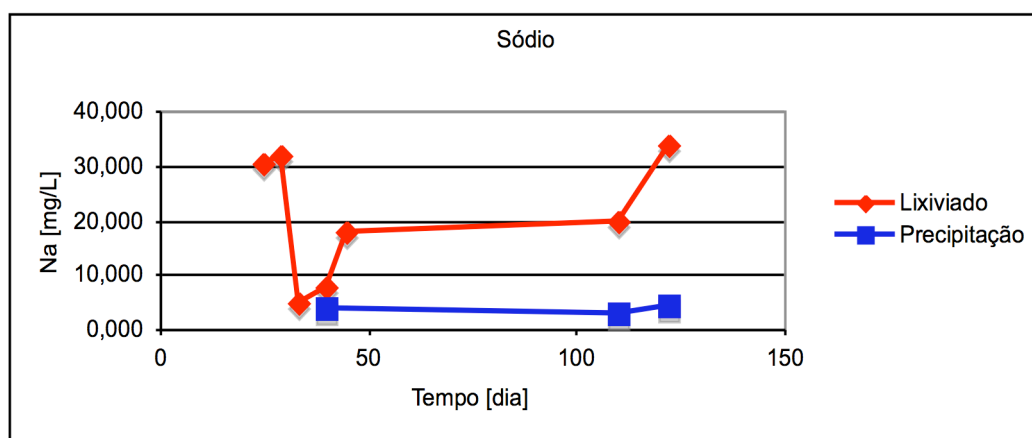


Figura 90 – Representação gráfica das concentrações de sódio nas amostras de lixiviado e precipitação.

Os resultados revelam uma evolução da concentração de sódio nas amostras de lixiviado semelhante à verificada no caso do potássio. O efeito da pluviosidade intensa parece ser novamente um factor determinante no processo de remoção deste nutriente.

A lixiviação não se extinguiu ao 100º dia, observando-se uma concentração elevada para esta data (33,960 mg/L), embora em menor quantidade quando comparada com o potássio.

De forma global, a exposição da biomassa aos efeitos da precipitação parece ser eficaz na remoção do sódio. No final do estudo, sobravam apenas entre 0,10 a 0,25 % deste elemento nos exemplares analisados, restando apenas uma pequena parte disponível na forma solúvel.

c) *Cálcio*

Este trabalho tinha como objectivo o estudo comparativo da presença de cálcio (Ca) entre as amostras de lixiviado e de biomassa.

Para tal, voltou a realizar-se espectrofotometria de absorção atómica para procurar conhecer até que ponto a lixiviação conseguia mobilizar este elemento.

A gama de padrões analizada foi de 0,05 a 4,00, que apesar de apresentarem uma relação linear ($r^2=0,9672$), voltaram a revelar deficiências do equipamento ou do método utilizado, já que a resposta foi bastante fraca ($m=0,0229$).

Tabela 43: Dados da espectrofotometria de absorção atómica para os padrões de cálcio, para o comprimento de onda de 422,7 nm.

Concentração do Padrão [ppm]	Absorvância média
0,00	0,031
0,05	0,032
0,50	0,044
1,50	0,081
4,00	0,121

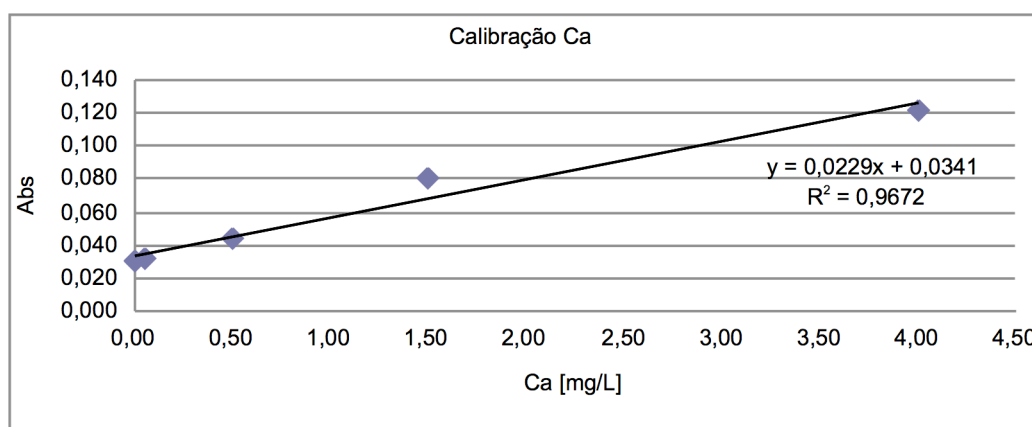


Figura 91 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviado e precipitação, para o comprimento de onda de 422,7 nm.

Tabela 44: Dados relativos à concentração de cálcio nas amostras de lixiviado e precipitação

Nº dias	Absorv. lixiviado	Factor diluição lixiviado	Ca [mg/L] lixiviado	Absorv. lixiviado	Factor diluição precipitação	Ca [mg/L] precipitação
25	0,033	5	0,175	-	-	-
29	0,033	5	0,175	-	-	-
33	0,039	1	0,230	-	-	-
40	0,036	1	0,104	0,041	1	0,329
45	0,039	1	0,230	-	-	-
110	0,043	1	0,413	0,067	1	1,413
122	0,057	1	1,005	0,070	1	1,539

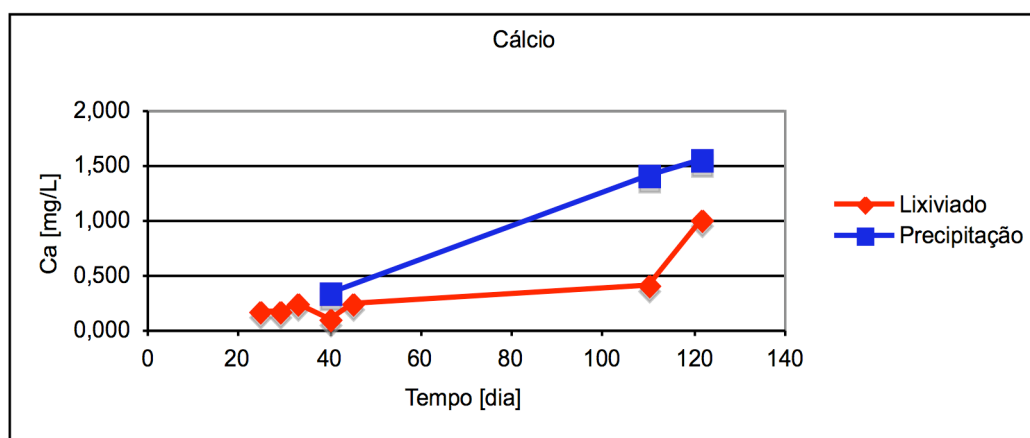


Figura 92 – Representação gráfica das concentrações de cálcio nas amostras de lixiviado e precipitação.

Os problemas encontrados parecem ter-se reflectido nos resultados das amostras, tabela 44 e figura 92, onde se observa uma situação anormal, em que as concentrações das amostras de precipitação obtiveram um teor de cálcio mais elevado que as do lixiviado. Se tivermos em conta que o lixiviado tem na sua composição a própria água da chuva, podemos considerar que estes dados não são de todo válidos.

d) *Magnésio*

As concentrações de magnésio (Mg) nas amostras de lixiviado e precipitação, voltaram a ser determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, mas ao contrário do que se passou com o cálcio, a gama de padrões escolhida, de 0,05 a 1,5 ppm, já permitiu atingir resultados mais satisfatórios.

A regressão linear usada na calibração revelou uma linearidade bastante boa ($r^2=0,9979$) e um declive elevado, revelando uma boa resposta do espectrofotómetro à presença deste elemento.

Tabela 45: Dados da espectrofotometria de absorção atómica para os padrões de magnésio, para o comprimento de onda de 285,2 nm.

Concentração	
do Padrão	Absorvância média
[ppm]	
0,00	0,040
0,05	0,055
0,50	0,224
1,50	0,531

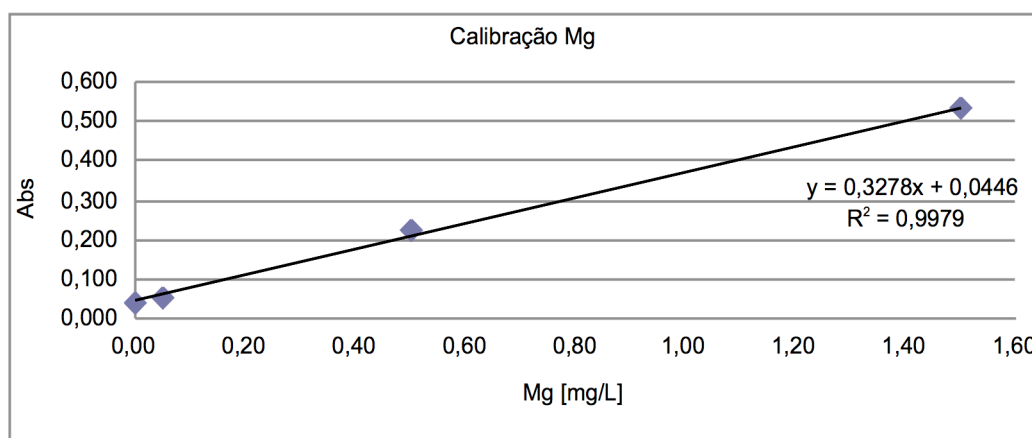


Figura 93 – Recta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de lixiviado e precipitação, para o comprimento de onda de 285,2 nm.

Tabela 46: Dados relativos à concentração de magnésio nas amostras de lixiviado e precipitação

Nº dias	Absorv. lixiviado	Factor diluição lixiviado	Mg [mg/L] lixiviado	Absorv. lixiviado	Factor diluição precipitação	Mg [mg/L] precipitação
25	0,282	5	3,614	-	-	-
29	0,294	5	3,802	-	-	-
33	0,531	1	1,482	-	-	-
40	0,391	1	1,057	0,160	1	0,351
45	0,377	1	1,013	-	-	-
110	0,393	1	1,063	0,129	1	0,257
122	0,459	1	1,262	0,169	1	0,381

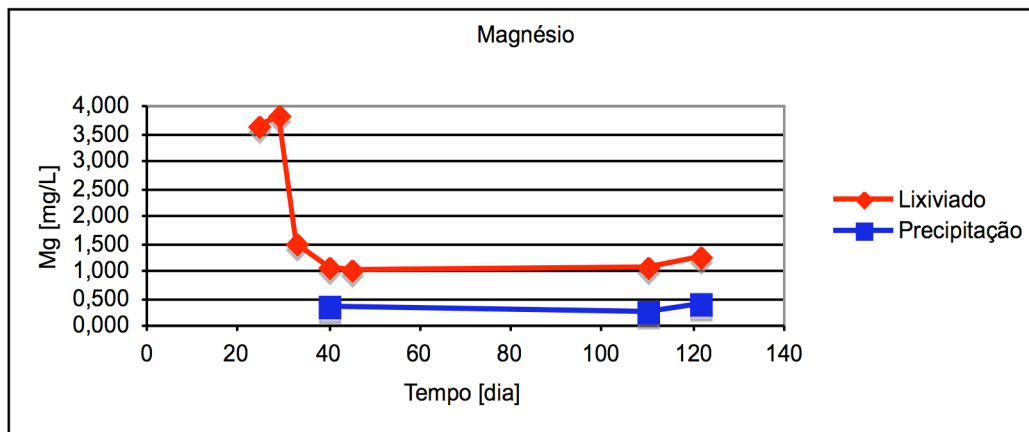


Figura 94 – Representação gráfica das concentrações de magnésio nas amostras de lixiviado e precipitação.

Os resultados da tabela 46 e gráfico da figura 94 revelam que o magnésio não parece alterar-se muito com a lixiviação da água da chuva, o que já tínhamos verificado com as amostras de biomassa. A resposta à intensidade da chuva não é tão acentuada como no potássio e sódio, que são mais moveis, mesmo assim, verifica-se um período de lixiviação mais acentuada até aos 33 dias, atingindo depois uma estabilidade na casa dos 1 a 1,5 mg/L, o que parece indiciar que terá sido a partir deste momento que a lixiviação terá deixado de influenciar a presença do magnésio na biomassa.

IV. CONCLUSÕES

Nas conclusões finais relacionadas com a elaboração deste estudo, vamos analisar os resultados da caracterização das espécies de tojo seleccionadas (*Ulex europaeus* e *Ulex micranthus*), a técnica de lixiviação utilizada com vista ao seu aproveitamento energético e apresentar sugestões para alguns trabalhos que possam ser realizados no futuro para procurar responder a algumas questões que se levantaram com a realização desta tese.

No início do trabalho experimental, foi formada uma pilha contendo 142 exemplares de tojo, apresentava uma altura de 1 m desta biomassa distribuída uniformemente. No final da experiência, após 187 dias, foi observado o abatimento na pilha, resultante do próprio peso do material e do efeito da água da chuva, interessando saber até que ponto se registaram alterações na composição das plantas provocadas pela lixiviação de água da chuva.

Para iniciar estas considerações finais, apresenta-se a fundamentação da escolha do período seleccionado para o corte da vegetação e construção da pilha de biomassa. Ao escolher o mês de Outubro de 2006, procurou-se fazer coincidir o início dos trabalhos com o início do ano hidrológico, que como se sabe tem início no dia 1 de Outubro. Desta forma, ao longo de seis meses, foi possível abranger os principais eventos de precipitação ocorridos no Inverno de 2006/2007, bem como os meses que o antecederam e seguiram. Curiosamente, este foi um ano um pouco atípico no que se refere à pluviosidade, sendo ainda assim, possível submeter as amostras de biomassa à acção de quedas de chuva consideráveis, através das quais se procurou avaliar a extensão dos processos de lixiviação nas espécies de tojo.

Relativamente aos momentos de amostragem, foi possível caracterizar de forma bastante exhaustiva o lixiviado da pilha de biomassa, em especial durante o período de maior queda de precipitação, ficando só por examinar o efeito de algumas chuvadas tardias, ocorridas no final de Abril e inícios de Maio de 2007, e que coincidiram com o final dos trabalhos de campo.

Quanto à amostragem da vegetação, procurou-se a obtenção de exemplares representativos das plantas logo após serem cortadas e colocadas na pilha no início da experiência, seguindo-se momentos de amostragem relativos à fase intermédia do processo (ao fim de 3 e 5 meses de lixiviação), e finalmente a recolha de amostras coincidentes com o desfecho dos trabalhos de campo, correspondendo a 6 meses de exposição aos efeitos da água da chuva.

Para melhor quantificar os episódios de precipitação foi possível aceder aos dados disponibilizados por cinco fontes distintas de monitorização meteorológica, incluindo um pluviómetro manual com um reservatório, que também permitiu a recolha de amostras de água de chuva, para detecção de eventuais interferências provocadas por fontes externas ao próprio processo de lixiviação, isto é, pela própria composição da água da chuva.

Neste trabalho foi incluída uma análise exhaustiva às propriedades do tojo, sendo analisados no total quase quarenta parâmetros diferentes, incluindo amostras de biomassa e de lixiviados.

Relativamente ao teor de cinzas nas amostras de biomassa, verificou-se uma ligeira tendência decrescente, o que poderá significar que terão ocorrido alterações na composição da biomassa, que permitiram melhorar as características do combustível.

Para além dos elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, cujos teores médios são 48,2 %, 6,9 %, 0,88 % e 44,0 % respectivamente, verificamos que os nutrientes que se encontram presentes em maiores quantidades, na biomassa inicialmente colocada na pilha, são o potássio (atingindo 0,91 % bs do peso da planta), cloro (na forma de cloretos, até 0,83 % em bs), cálcio (até 0,34 % em bs), sódio (até 0,33 % em bs), magnésio (até 0,23 % em bs) e fósforo (máximo registado de 0,11 % em bs), seguindo-se alguns micronutrientes, como o silício (até 0,10 % em bs), manganês (até 0,06 % em bs) e ferro (até 0,03 % em bs), apresentando em alguns casos evoluções distintas perante os efeitos da lixiviação. Relativamente ao enxofre, a análise elementar indicou teores na biomassa inferiores a 0,05 %.

Neste estudo podemos verificar que os elementos mais móveis deste tipo de biomassa foram o potássio e o sódio (com remoções nas fracções verdes que atingiram 84 % e 56 %, respectivamente), mas também o fósforo (remoção de 45 %), os cloretos (remoção de 87 %) e o próprio azoto (remoção de 25 %), para os quais podemos observar uma diminuição da sua abundância na composição da biomassa, ao mesmo tempo que cresciam as concentrações medidas nas amostras de lixiviado. O cloreto foi altamente mobilizado na lixiviação, observando-se a sua redução para metade, logo após as primeiras chuvadas.

Após 187 dias, verificou-se que como resultado da lixiviação, as espécies móveis se encontravam em concentrações reduzidas, com o potássio a apresentar concentrações entre 0,20 e 0,30 % em bs, o sódio com valores entre 0,10 e 0,15 % em bs e os cloretos não ultrapassando os 0,11 % em bs.

Desta forma, podemos concluir que a lixiviação parece ser uma técnica eficaz na redução de alguns elementos da biomassa, o que como tínhamos visto, pode trazer diversas vantagens ao nível da optimização dos processos de combustão, quer na minimização da formação de compostos corrosivos e gases nocivos ou tóxicos (Jenkins et al, 2003).

É importante também salientar que a água de lixiviação continha uma elevada carga orgânica (chegando a atingir 360 mg/L no teste de CQO), bastante carregada de sais (máximo de condutividade registado de 684 $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$) e com elevadas concentrações de amónia (máximo de 37 mg/L de NH_3), o que significa que a sua aplicação directa no terreno onde a biomassa foi cortada, poderá devolver grande parte de alguns elementos importantes para a fertilidade dos solos locais, com a respectiva incorporação nos seus ciclos naturais. No entanto, caso fosse aplicada em terrenos remotos, afastados dos locais de corte, poderia contribuir significativamente para a sua contaminação por excesso de concentração destes mesmos elementos.

Estes resultados permitem concluir que a permanência dos resíduos florestais em pilhas junto dos locais de corte, sujeitos à acção das chuvas durante os meses do semestre mais chuvoso pode ser uma medida a considerar nas explorações destes recursos, que pode substituir com vantagens outras técnicas distintas como a remoção das folhas e partes verdes, permitindo a

devolução da maior parte dos nutrientes ao solo, e descartando ao mesmo tempo, componentes que não são tão interessantes do ponto de vista da produção de energia (Heilman e Norby, 1998).

Este estudo permitiu verificar precisamente que as partes verdes das plantas são mais ricas em praticamente todos os nutrientes, que estão muitas vezes associados a mecanismos como a fotossíntese e respiração vegetal.

Concluiu-se assim que a lixiviação com a água da chuva é uma tecnologia de baixo custo, com vantagens relativas à melhoria dos processos de combustão, podendo ser adoptada, desde já, para as explorações que utilizem a biomassa florestal como fonte de energia renovável

O período de 6 meses parece ter sido adequado para o desenrolar do processo de lixiviação, permitindo a remoção quase total das formas solúveis de cloreto e de sódio, e mesmo no caso do potássio, em que permaneceu uma pequena parte na forma solúvel.

A determinação da constituição elementar e a análise do teor de fibras das amostras permitiu verificar que para este período de tempo considerado, não chegou a haver decomposição da matéria orgânica por compostagem, o que significa que não ocorreu degradação significativa deste material enquanto combustível. Apesar da quantidade de azoto disponível ser suficiente para o desenvolvimento da actividade microbológica, isto poderá estar relacionado com a própria disposição do material na pilha, formando um interlaçado de plantas com bastante espaço entre si, o que facilitou o arejamento. Ainda assim, ao fim de 6 meses observava-se um abatimento da pilha, em função da água absorvida e do próprio peso do material, o que propiciaria condições para o início do processo de compostagem.

Por outro lado, a presença de amónia, fósforo e potássio na água de lixiviação, indicia que ocorreu a perda de certos compostos mais facilmente degradáveis. Assim, a lixiviação constitui uma forma eficaz para a devolução destes nutrientes ao solo, estando a partir daí disponíveis para satisfazer as necessidades de novas plantas, que poderão no futuro e depois da sua maturação, constituir uma nova fonte combustível.

Relativamente à produção de cinzas na combustão deste tipo de biomassa, verificamos que a lixiviação parece trazer também algumas vantagens, na medida em que promove a remoção de elementos mais móveis, restando somente os elementos que não são volatilizados, como o silício ou o ferro, e que são característicos da composição de cinzas de combustíveis de origem vegetal. Em alternativa à lixiviação, outra técnica para minorar a perda de nutrientes dos solos de produção de biomassa, é a de espalhar as cinzas resultantes da combustão, permitindo a devolução de alguns destes nutrientes ao solo, o que se sabe particularmente eficaz para solos arenosos com carências de potássio e magnésio (Mandre, 2006).

Tendo em conta a elevada disponibilidade de tojo na área amostrada ($1,2 \text{ kg/m}^2$) e o seu poder calorífico, cerca de 20 MJ/kg , existe potencial o seu uso enquanto biocombustível (Regueira *et al*, 2003). A utilização desta biomassa parece ser extremamente vantajosa e o início da sua exploração deverá ser equacionado a curto prazo.

As características desta biomassa podem ser valorizadas por processamento para pellets, constituindo um combustível com características que lhe conferem um valor acrescentado e podendo contribuir para o abastecimento deste mercado emergente.

Dada a grande acumulação de matos nas florestas portuguesas, em parte devido à sua má gestão, este trabalho procurou dar resposta a algumas das perguntas que se colocavam relativamente à possibilidade de utilizar estes materiais enquanto fonte de energia renovável. Algumas foram esclarecidas, mas durante a sua realização levantaram-se outras questões, abrindo as portas para a realização de trabalhos futuros nesta área.

Concluindo, o aproveitamento da biomassa do tojo após a sua lixiviação por água da chuva, permite reunir as vantagens que são inerentes a ambas as técnicas, como tal, todos os esforços realizados no âmbito de alargar conhecimentos nesta área deverão ser encorajados, pelo que, de seguida, são apresentadas algumas sugestões neste sentido.

Em trabalhos futuros poderia considerar-se o estudo da composição e potencial energético de outras espécies arbustivas importantes no território nacional, como por exemplo as urzes, que como verificamos, não aparecem neste terreno de estudo com uma densidade de biomassa tão elevada como o tojo, mas ainda assim estão presentes. Se pensarmos num aproveitamento de biomassa florestal a larga escala, a eliminação de qualquer operação de triagem para selecção de espécies é de todo desejável, interessando saber até que ponto a inclusão destas espécies influenciaria os processos de combustão.

Relativamente à técnica de lixiviação, poderia estudar-se um período de tempo mais alargado, com diferentes épocas de corte, procurando detectar a partir de quando cessa por completo a lixiviação da totalidade dos elementos, ou a partir de quando se inicia o processo de compostagem nestas condições. Tendo em conta que os exemplares da espécie de *Ulex europaeus* apresentavam algumas flores quando foram cortados para constituírem a pilha de biomassa, era interessante equacionar outros períodos de corte em que as plantas estejam num estado menos activo.

Para terminar, a realização de ensaios de queima será o próximo passo na procura de conhecimento dos processos de produção de energia utilizando estas espécies florestais, em simultâneo com a aplicação desta técnica da lixiviação.

BIBLIOGRAFIA

Añón, J.A.R., López, F.F., Castiñeiras, J.P., Regueira, J.P.L.N. (1995). Calorific values and flammability for forest wastes during the seasons of the year. *Bioresource Technology*, **52**: 269-274.

APHA, AWWA, WEF (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington.

Bary, A.I., Cogger, C.G., Sullivan, D.M., Myhre, E.A. (2005). Characterization of fresh yard trimmings for agricultural use. *Bioresource Technology*, **96**: 1499-1504.

Bourdôt, G.W., Barton, J., Hurrell, G.A., Gianotti, A.F., Saville, D.J. (2006). *Chondrostereum purpureum* and *Fusarium tumidum* independently reduce regrowth in gorse (*Ulex europaeus*). *Biocontrol Science and Technology*, **16**(3): 307.

Connolly, J., Wayne, P. (2005). Assessing determinants of community biomass composition in two-species plant competition studies. *Oecologia* **142**: 450-457.

Darocho, G., Allen, A., Cardoso, A. (2005). Influence of Agricultural Biomass Burning on Aerosol Size Distribution and Dry Deposition in Southeastern Brazil. *Environmental Science Technology*, **39**: 5293-5301.

Direcção Geral das Florestas (2001). Inventário Florestal Nacional. 3ª Revisão.

Environmental Protection Agency (1996). Method 3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Revision 2.

Environmental Protection Agency (1996). Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, Revision 0.

Environmental Protection Agency (sem data). Sample Preparation Procedure for Spectrochemical Determination of Total Recoverable Elements, Revision 2.8, EMMC Version.

European Committee for Standardization (2004). CEN/TS 14774-1, Solid biofuels – Methods for determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method, Brussels.

European Committee for Standardization (2004). CEN/TS 14775, Solid biofuels – Method for the determination of ash content, Brussels.

European Committee for Standardization (2005). CEN/TS 14778-1, Solid biofuels – Sampling – Part 1: Methods for Sampling, Brussels.

European Committee for Standardization (2005). CEN/TS 14780, Solid biofuels – Methods for Sampling Preparation, Brussels.

European Committee for Standardization (2005). CEN/TS 15105, Solid biofuels Methods for determination of the water soluble content of chloride, sodium and potassium, Brussels.

European Committee for Standardization (2005). CEN/TS 15148, Solid biofuels – Method for the determination of the content of volatile matter. Brussels.

European Committee for Standardization (2006). CEN/TS 15290, Solid biofuels – Determination of major elements, Brussels.

Figueira, E.M.A.P. (2000). Aspectos da tolerância salina em *Pisum sativum* L.: influência da nutrição azotada. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Biologia.

Giertha, M., Maserb, P. (2007). Potassium transporters in plants – Involvement in K⁺ acquisition, redistribution and homeostasis. *FEBS Letters* 581, 2348-2356.

Gomes, A.P. (2001). Fundamentos da compostagem de resíduos sólidos. Tese de doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente, do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Gomes, A.P. (2004). Apontamentos Teóricos da Cadeira de Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Granada, E., Lareo, G., Míguez, J.L., Moran, J., Porteiro, J., Ortiz, L. (2006). Feasibility study of forest residue use as fuel through co-firing with pellet. *Biomass and Bioenergy*, **30**: 238-246.

Heilman, P., Norby, R.J. (1998). Nutrient cycling and fertility management in temperate short rotation forest systems. *Biomass and Bioenergy*, **14**: 361-370.

Holmes, R.M., Aminiot, A., Kérouel, R., Hooker, B.A., Peterson, B.J. (1999), A simple and precise method for measuring ammonium in marine and freshwater ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **56**: 1801-1808.

Jenkins, B.M., Mannapperuma, J.D, Bakker, R.R. (2003). Biomass leachate treatment by reverse osmosis. *Fuel Processing Technology*, **81**: 223-246.

Junior, A., Bidart, A., Casella, R. (sem data). Absorção Atômica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Química de Nilópolis. Rio de Janeiro.

Komilis, D.P., Hamb R.K. (2003). The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid wastes. *Waste Management*, **23**: 419-423.

Korndorfer, G.H., Pereira, H.S., Camargo, M.S. (2004). Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura, GPSi-ICIAG-UFU. *Boletim Técnico*, **01-3^a** Edição, Uberlândia

Ljung, A., Nordin, A., (1997). Theoretical Feasibility for Ecological Biomass Ash Recirculation: Chemical Equilibrium Behavior of Nutrient Elements and Heavy Metals during Combustion. *Environmental Science Technology*, **31(9)**, 2499-2503.

Mandre, M. (2006). Influence of wood ash on soil chemical composition and biochemical parameters of young Scots pine. *Proceedings of the Estonian Academy Science Biology and Ecology*, **55(2)**: 91-107.

MADRP (2005). Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas (ponto da situação, Junho de 2005). Grupo de Trabalho de “Energias Alternativas”, Despacho de 12/10/2004 do Senhor Ministro da Agricultura, Pescas e Florestas.

Marschner, H. (1995). Mineral nutrition of higher plants (2^a ed.) *Academic Press*, London.

Nicholas J. Brewin, N.J. (2004). Plant Cell Wall Remodelling in the Rhizobium–Legume Symbiosis. *Critical Reviews in Plant Sciences*, **23 (4)**: 293-316.

Nuopponen, M.H., Birch, G.M., Sykes, R.J., Lee, S.J, Stewart, D. (2006). Estimation of Wood Density and Chemical Composition by Means of Diffuse Reflectance Mid-Infrared Fourier Transform (DRIFT-MIR) Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**: 34-40.

Obernberger, I. (1998). Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. *Biomass and Bioenergy*, **14**: 33-56.

Obernberger, I., Thek, G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*, **27**: 653-669.

Oliveira, A. (2006). SIG na gestão de cervídeos em habitats mediterrânicos: avaliação da capacidade de carga. Tese de mestrado em Ecologia pela Universidade de Coimbra, 129p.

Parikh, J., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K. (2004). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, **84**:487-494.

Phoenix Electrode Company (PEC), (sem data), Chloride ion electrodes instruction manual.

Regueira, L.N., Castiñeiras, J.P., Añón, J.A.R. (2004). Energy evaluation of forest residues originated from shrub species in Galicia. *Bioresource Technology*, **91**: 215-221.

Robb, D.A., Pierpoint, W.S., (1983), Metals and Micronutrients: Uptake and Utilization by Plants, *Academic Press*, London.

Roca-Pérez, L., Pérez-Bermúdez, P., Boluda, R. (2002). Soil characteristics, mineral nutrients, biomass, and cardenolide production in digitalis obscura wild populations. *Journal of Plant Nutrition*, **25(9)**: 2015-2026.

Scott, D.A., Burger, J.A., Crane, B. (2006). Expanding site productivity research to sustain non-timber forest functions. *Forest Ecology and Management*, **227**: 185-192.

Scotti, M.R., Corrêa, E.J. (2004). Growth and litter decomposition of woody species inoculated with rhizobia and arbuscular mycorrhizal fungi in Semiarid Brazil. *Ann. For. Sci.*, **61**: 87-95.

Severo, E.T.D., Calonego, F.W., Sansígolo, C.A. (2006). Composição Química da Madeira de Eucalyptus citriodora em Função das Direções Estruturais. *Silva Lusitana*, **14(1)**: 113-126.

Soto, B., Basanta, R., Diaz-Fierros, F. (1997). Effects of burning on nutrient balance in an area of gorse (*Ulex europaeus* L.) scrub. *The Science of the Total Environment*, **204**: 271-281.

Staiss, C., Pereira, H., (2001). Biomassa energia renovável na agricultura e no sector florestal, Centro de Estudos Florestais. *Agros*, **1**: 21-30.

Subasinghe, R. (2007). Effect of External Nitrogen and Potassium Supply on Xylem Sap Composition of Sugar cane. *Journal of Plant Nutrition*. **30**: 187-201.

Tavares, A.P. (2006). Produção de lacase para potencial aplicação como oxidante na indústria papelreira. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

TEKES (2003). Efficient technology for competitive production of forest chips: The Finnish Wood Energy Technology Programme 1999-2003. *National Technology Agency*, Helsinki.

Vega, J.A., Fernández, C., Fonturbel, T. (2005). Throughfall, runoff and soil erosion after prescribed burning in gorse shrubland in Galicia (NW Spain). *Land Degradation & Development*, **16**: 37-51.

Wihersaari, M. (2005). Evaluation of greenhouse gas emission risks from storage of wood residue. *Biomass and bioenergy* 28, 444-453.

Wolf, A., Vidlund, A., Andersson, E. (2006). Energy-efficient pellet production in the forest industry – a study of obstacles and success factors. *Biomass and Bioenergy* 30, 38-45.

Yamoah, E., Jones, E.E., Suckling, D.M., Bourdôt, G.W., Stewart, A. (2006). Suppression of emergence and growth of gorse (*ulex europaeus*) seedlings by *fusarium tumidum*. *New Zealand Plant Protection* 59, 12-17.

anexos

ANEXO I – DESCRIÇÃO DE MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

A. Caracterização de parâmetros da biomassa

1. *Determinação do peso seco a 105°C (Procedimento com base na CEN/TS 14774-1)*

Equipamento:

- Estufa com capacidade de controlar a temperatura dentro de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e que permita uma renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora (mas que não levante o material a amostrar).
- Caixas de Petri de vidro com aproximadamente 7 cm de diâmetro (para pesagem de 10 g de amostra).
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 g.

Preparação de amostras:

- Biomassa subdividida em partes verdes e secas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 1 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780).

Procedimento:

- Pesar uma caixa de petri limpa e vazia
- Tomar uma massa de amostra que seja representativa e que contenha uma massa de aproximadamente 10 g. Espalhar a amostra na caixa de petri de forma a ter cerca de 1 g/cm^2 e pesar.
- Pesar uma caixa de petri equivalente, limpa e vazia (referência).
- Secagem na estufa a $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.
- Arrefecer num exsiccador com sílica até a temperatura ambiente.
- Pesar e repetir a secagem durante períodos de 1 hora até obtenção de uma massa constante (a variação não deve exceder 0,2 % da massa total).

Cálculos:

- Determinação da Humidade Total ($H_{\text{tot}} [\%]$):

$$H_{\text{parc}2}[\%] = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde,

m_1 - massa caixa de petri [g]

m_2 - massa caixa de petri + amostra antes da secagem [g]

m_3 - massa caixa de petri + amostra secos [g]

m_4 - massa da caixa de petri de referência antes da secagem [g]

m_5 - massa da caixa de petri de referência depois da secagem [g]

$$H_{\text{tot}}[\%] = H_{\text{parc}1} + H_{\text{parc}2} \times \left(1 - \frac{H_{\text{parc}1}}{100} \right) \quad \text{Equação 8}$$

2. *Determinação do Teor de Cinzas a 550°C nas amostras de biomassa (Procedimento com base na CEN/TS 14775)*

Procedimento:

- Realizar a determinação numa porção de biomassa triturada ($d < 1 \text{ mm}$), homogeneizada e previamente seca na estufa.
- Espalhar a amostra num cadinho de porcelana de forma a não exceder $0,1 \text{ g/cm}^2$ de área no fundo.
- Aquecimento da amostra numa mufla até uma temperatura controlada (550 ± 10) °C durante pelo menos 60 minutos.
- Pesagem numa balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 g.
- Determinação do teor de cinzas ($Ad [\%]$):

$$Ad = \frac{(m_8 - m_6)}{(m_7 - m_6)} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

m_6 - massa cadinho [g]

m_7 - massa cadinho + amostra [g]

m_8 - massa cadinho + cinzas [g]

3. Nutrientes

a) *Determinação dos elementos solúveis – Cloretos, Sódio e Potássio* (Procedimento com base na CEN/TS 15105)

Equipamento:

- Balança analítica com sensibilidade de pelo menos 1 mg.
- Autoclave que permita aquecimento controlado a $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$
- Frascos em fluoropolímero rolhados e que permitam aquecimento até 125°C (@232 kPa).
- Material genérico de laboratório (evitar sempre que possível o uso de material de vidro).

Reagentes:

- Água contendo teores de cloretos, sódio e potássio não significativos e que não interfiram com as determinações. Água desionizada deverá servir para o efeito pretendido.

Procedimento

- Realizar a determinação em 1,0 g de biomassa seca ao ar, triturada ($d < 1 \text{ mm}$) e homogeneizada.
- Extração dos elementos com 50,0 ml de água, em frascos de fluoropolímero com volume de 100 ml e com tampa enroscada.
- Aquecimento numa mufla ou autoclave a $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.
- Retirar os frascos da autoclave e deixar arrefecer à temperatura ambiente.
- Transferir o conteúdo dos frascos para balões volumétricos de 100 ml. Lavar o conteúdo dos frascos com várias porções de água e adicionar ao balão volumétrico até à marca.
- Filtrar uma porção das amostras (descartando o primeiro filtrado) com filtros de membrana $0,45 \mu\text{m}$ ou seringa com filtros das mesmas dimensões.
- Determinação da concentração de Cl^- (com eléctrodo selectivo de ião cloreto)
- Determinação da concentração de Na e K através de espectrofotometria de emissão atómica (de acordo com ISO 9964-1 e ISO 9964-2)

4. *Determinação do teor de Fibras – Hemiceluloses, Celulose e Lenhina*

Equipamento:

- Cadinhos de vidro filtrantes, com porosidade de 40 a 90 μm .
- 3 Placas térmicas.
- Montagem para filtração a vácuo.
- Estufa com capacidade de controlar a temperatura para 60°C e 100°C durante períodos de até 8h.
- Mufla com capacidade de atingir 500°C com possibilidade de realizar aquecimento lento.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.

Preparação de amostras:

- Biomassa subdividida em partes verdes e secas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 1 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780).

(i) – Determinação do detergente neutro (NDF) usando o método de Van Soest.

Reagentes:

- Água destilada para lavagem de material e água bidestilada para preparação das soluções.
- Sódio suavemente sulfatado ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$)
- Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)
- Borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- Hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4)
- 2-etoxietanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$)
- Solução neutra de detergente (NDF):
 - Colocar 18,61 g de EDTA e 6,81 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ num copo, juntar alguma água bidestilada e aquecer até dissolver. Depois adicionar 30g de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ e 10 mL de 2-etoxietanol. Adicionar 4,56 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ juntamente com alguma água bidestilada e aquecer até se dissolver. Depois misturar as soluções e diluir para 1 L.
- Sulfito de sódio (Na_2SO_3)

- Acetona.

Procedimento:

- Pesar entre 0,5-1,0 g de amostra (m1) e colocar num copo de 500 ml.
- Adicionar 100 mL de NDF a frio.
- Juntar cerca de 0,5 de Na_2SO_3 e tapar o copo com um vidro de relógio.
- Aquecer até ebulição.
- Ajustar o calor e refluxar durante 60 minutos a partir do momento em que começou a ebulição.
- Transferir a solução digerida para os cadinhos previamente calcinados e pesados (m0), e filtrar a vácuo.
- Lavar várias vezes com água destilada quente e com acetona.
- Secar os cadinhos a não mais de 100°C durante pelo menos 8h.
- Arrefecer os cadinhos num exsicador e pesar (m2).

(ii) – Determinação do detergente ácido (ADF) usando o método de Van Soest.

Reagentes:

- Água destilada para lavagem de material e água bidestilada para preparação das soluções.
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).
- N-Cetil-N,N,N-Trimetilamonio Bromuro (CTAB).
- Solução ácida de detergente (ADF):
 - Colocar 49,04g H_2SO_4 num frasco volumétrico de 1000 mL e adicionar água bidestilada (20°C) até perfazer o volume de 1 L. Adicionar 20g de CTAB e agitar.
- Acetona.

Procedimento:

- Transferir o conteúdo dos cadinhos secos pelo método anterior (NDF) para copos de 500 mL.
- Adicionar 100 mL de ADF quente.
- Tapar o copo com um vidro de relógio.
- Aquecer até ebulição.

- Ajustar o calor e refluxar durante 60 minutos a partir do momento em que começou a ebulição.
- Transferir novamente a solução digerida para os respectivos cadinhos e filtrar a vácuo.
- Lavar várias vezes com água destilada quente e com acetona.
- Secar os cadinhos a não mais de 100°C durante pelo menos 8h.
- Arrefecer os cadinhos num exsicador e pesar (m3).

(iii) – Determinação da lenhina e celulose usando permanganato de potássio.

Reagentes:

- Água destilada para lavagem de material e água bidestilada para preparação das soluções.
 - Permanganato de potássio (KMnO_4)
 - Sulfato de prata (Ag_2SO_4)
 - Nitrato de ferro nonahídrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
 - Nitrato de prata (AgNO_3)
 - Ácido acético, glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)
 - Acetato de potássio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$)
 - Tert-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)
 - Ácido oxálico, anidro ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)
 - Etanol, 95% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 - Ácido hidrocloreídrico concentrado, 12 N (HCl em H_2O)
 - Solução de Permanganato de potássio saturado:
 - Dissolver 50 g de KMnO_4 e 0,05 g de Ag_2SO_4 em 1 L de água bidestilada.
 - Solução tampão lenhina:
 - Dissolver 6 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de água bidestilada. Combinar com 500 mL de ácido acético glacial e 5 g de acetato de potássio. Adicionar 400 mL de tert-butanol e misturar.
- Nota: proteger esta solução de radiação solar directa.
- Solução combinada de permanganato:
 - Juntar solução de permanganato de potássio saturado e solução tampão lenhina numa proporção de 2:1, respectivamente.

Nota: armazenar esta solução até 1 semana, refrigerada e no escuro. A solução poderá ser utilizada enquanto mantiver a cor púrpura e sem precipitado. Ao passar a cor avermelhada descartar.

- Solução desmineralizadora:

- Dissolver 50 g de ácido oxálico anidro em 700 mL de etanol, 95%. Adicionar 50 mL de ácido hidrocloreídrico concentrado, 250 mL de água bidestilada e mexer.

- Etanol, 80%:

- Colocar 845 ml de etanol, 95% num balão de 1 L e perfazer com água bidestilada.

- Acetona.

Procedimento:

- Inserir os cadinhos secos pelo método anterior (ADF) dentro de outros cadinhos de porcelana de maior dimensão.
- Colocar cerca de 2 cm de altura de água destilada fria no exterior dos cadinhos de vidro e adicionar cerca de 25 mL da solução combinada (a 20 °C) no interior.
- Inserir uma pequena vareta de vidro em cada um e mexer.
- Deixar em repouso durante (90±10) minutos e ir adicionando mais solução combinada no caso de se verificar a ausência de cor púrpura.
- Filtrar com vácuo e sem lavar.
- Despejar o conteúdo dos cadinhos de porcelana e colocar novamente os cadinhos de vidro no seu interior.
- Adicionar solução desmineralizadora no interior dos cadinhos de vidro (até cerca de metade) e deixar em repouso durante 5 minutos. Voltar a filtrar e ir lavando com solução desmineralizadora, repetindo a adição por períodos de 5 minutos, até que as fibras apresentem uma cor esbranquiçada (o tempo total requerido será de 20 a 30 minutos).
- Encher e lavar os cadinhos com etanol, 80%.Filtrar e repetir mais duas vezes este passo. Lavar mais duas vezes de maneira semelhante com acetona.
- Secar os cadinhos a não mais de 100 °C durante pelo menos 8h.
- Arrefecer os cadinhos num exsiccador e pesar (m4).
- Incinerar os cadinhos a 500 °C durante 3 horas, com um aquecimento lento (que demore pelo menos 1 hora até atingir esta temperatura).

- Remover os cadinhos da mufla e arrefecer num tijolo durante 5 a 10 min, transferindo de seguida para o exsiccador. Quando os cadinhos tiverem a temperatura ambiente, pesar e registar a massa (m_5).

Cálculos:

$$\text{Hemicelulose}(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{Lenhina}(\%) = \frac{(m_3 - m_4)}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{Celulose}(\%) = \frac{(m_4 - m_5)}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

B. Caracterização dos parâmetros do efeito de lixiviação na biomassa

1. Determinação de Amónia (método fluorimétrico)

Preservação das amostras

- Preservar 250 mL de amostra no frasco de plástico acidificado com 0,5 mL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 ($\text{pH} < 2$) e armazenar no frio a 4 °C.

Reagentes

- Água destilada sem Amónia (usada na preparação de todas as soluções e padrões deste método):

- Adicionar 0,1 mL de H_2SO_4 por litro de água destilada e redestilar;
- Armazenar esta água num balão de vidro com 10 g de resina de troca catiónica por litro;
- Usar esta água na preparação de reagentes padrões e diluições.

- Solução de sulfito de sódio:

- Adicionar 0,2 g de sulfito de sódio a 25 mL de água.

Nota: Solução estável por 1 mês à temperatura ambiente, se guardada numa garrafa de vidro.

- Solução tampão de borato:
 - Dissolver 80g de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) em 2L de água;
 - Agitar vigorosamente até à dissolução completa.
- Solução de orthophthaldehyde (OPA):
 - Dissolver 2g de OPA em 50mL de etanol.

Nota: Proteger da luz durante a preparação e preservação.

- Working reagent (WR):
 - Adicionar 5mL da solução de sulfito de sódio, 1 L da solução tampão de borato e 50 mL da solução de OPA.

Nota: Deixar estabilizar durante pelo menos um dia antes de utilizar. Solução estável durante 3 meses se preservada no escuro e à temperatura ambiente, num frasco de polietileno escuro.

- Solução stock de Cloreto de Amónia, NH_4Cl , 1000 ppm:
 - Dissolver 3,819g de NH_4Cl (seco na estufa a 100°C durante 30 minutos) em água bidestilada e diluir até 1000mL: $1\text{mL}=1\text{mgN}=1.22\text{mgNH}_3$ (1000ppm em N).

Procedimento Experimental

- Preparação dos padrões e amostras
 - Preparar um padrão de 10 ppm diluindo 1mL da solução stock de cloreto de amónia num balão de 100mL;
 - Transferir 1mL desta solução para um balão de 20 mL para preparar um padrão de 0,5mg NH_3 -N/L;
 - Colocar 20mL de WR em balões de 25mL para os padrões e as amostras;
 - Colocar 20mL de tampão borato em balões de 25mL para as amostras para a correcção de fundo;
 - Adicionar o volume necessário do padrão de 0,5 mg/L de modo a obter o padrão com a concentração pretendida (ver tabela);
 - Perfazer com água até à marca, para completar os 5 mL;

- Proceder do mesmo modo para as amostras, escolhendo um volume de amostra adequado para a concentração a medir – volume sem diluição 5 mL;
- Adicionar o mesmo volume de amostra ao balão com tampão borato, para correcção de fundo;
- Adicionar 5 mL do padrão 0,5 a um balão com tampão borato para correcção de fundo dos padrões;
- Esperar 2 a 3 horas para ler a fluorescência.

Tratamento de Resultados

- Cálculo do volume de solução stock de NH_4Cl para a preparação dos padrões, V_i , pela equação 12:

$$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i} \quad (\text{mg} / \text{L}) \quad \text{Equação 13}$$

Onde,

C_f - corresponde à [padrão].

Tabela 47: Volumes extraídos da solução stock de NH_4Cl para a preparação dos padrões.

Concentração do padrão [mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$]	C_i [mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$]	V_i [mL]	V_i solução stock [mL]
0			-
0,01			0,1
0,05	0,5	25	0,5
0,2			2,0
0,5			5,0

- Determinação da concentração de Amónia:
 - Subtrair os valores de fluorescência medidos para correcção de fundo dos valores de fluorescência dos respectivos padrões e amostras;
 - Estabelecer uma curva de calibração e obter os valores de concentração nas amostras diluídas;

- Proceder à medida de fluorescência em amostras com adição de padrão para determinar correcções de matriz (diferença de resposta entre amostras e padrões)

2. *Determinação do Azoto Kjeldhal (SM 4500 Norg.B)*

Reagentes:

- Água destilada
- Solução de Hidróxido e tiosulfato de sódio:
 - Preparar a solução de NaOH (500 g/L) e de Na₂S₂O₃ (300 g/L)
 - Misturar 185 ml da primeira com a segunda.
- Solução de digestão:
 - Preparar um litro de solução contendo 134 g de K₂SO₄, 7,3 g de CuSO₄ e 134 ml de H₂SO₄ concentrado.

Procedimento:

- Selecção do volume da amostra e sua preparação:
 - Colocar 50 ml de amostra num tubo de 250 ml
 - Em paralelo preparar um branco com água destilada e padrões com 1, 2, 10, 20 e 50 mg-Norg/L
- Digestão:
 - Colocar o tubo no digestor e adicionar 15 ml de solução de digestão
 - Ferver a mistura até reduzir o volume a cerca de 25-30 ml (temperatura 180 °C)
 - Aumentar a temperatura para 390 °C e continuar a digestão durante 30 minutos, reduzindo a extracção de fumos.
 - Deixar arrefecer
- Destilação:
 - Adicionar 30 mL de água destilada
 - Adicionar lentamente 15 mL de reagente hidróxido-tiosulfato pelas paredes, de modo a obter um pH > 11
 - Colocar o tubo num destilador Kjeltex
 - Recolher o destilado num erlenmeyer de 125 mL contendo 10 mL de solução de ácido sulfúrico 0,04 N

- Dar por concluída a destilação quando o volume de solução no erlenmeyer atingir pelo menos 50 mL (3 minutos)
- Medir o volume final
- Determinar a amónia pelo método 4500 NH₃ D e E do SM.

3. *Determinação do Fósforo Total*

Material:

- Lavar todo o material usado com uma solução de HCl 1:1, passando posteriormente várias vezes com água destilada.

Preservação das amostras:

- Preservar preferencialmente 150 mL de amostras em frascos de vidro, no frio (a 4°C), sem qualquer tipo de adição.

Reagentes:

- Indicador de fenolftaleína.
- Hidróxido de Sódio (NaOH), 5M.
- Solução stock de fosfato, 50ppm
- Solução padrão de fosfato, 2,5 ppm.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄), 5 M.
- Solução de Antimonil Tartarato de Potássio:
 - Dissolver 0,5486g K(SbO)C₄H₄O₆.1/2H₂O em 160mL de água destilada num frasco volumétrico de 200mL e diluir até ao volume;
 - Armazenar numa garrafa de vidro.
- Solução de Molibdato de Amónia:
 - Dissolver 8g (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O em 200mL de água destilada;
 - Armazenar numa garrafa de vidro.
- Ácido Ascórbico, 0,1M.

- Reagente combinado:

- Para 100mL, adicionar 50mL H_2SO_4 5M, 5mL de solução Antimonil Tartarato de Potássio, 15 mL de solução de Molibdato de Amônia e 30mL de solução de Ácido Ascórbico.
- Misturar após adição de cada reagente. Esta solução é estável durante 4 horas.

Procedimento Experimental

- Digestão da amostra e dos padrões com Ácido Sulfúrico – Ácido Nítrico:
 - Medir 50 mL de amostra líquida para um erlenmeyer de 250 mL.
 - Preparar uma gama de padrões a partir da solução padrão de fosfato de 2 ppm, diluindo para balões de 50 mL.
 - Adicionar 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 5mL de HNO_3 concentrado à amostra e padrões.
 - Digerir até amostra e padrões atingirem um volume final de 1 mL e apresentarem um aspecto incolor.
 - Adicionar cerca de 20 mL de água destilada, dissolver a quente e transferir para um balão volumétrico de 50 mL.
- Análise de fósforo por adição com ácido ascórbico:
 - Retirar 20 mL e adicionar uma gota de fenolfetaleína, neutralizando com NaOH 5N.
 - Perfazer o volume com água destilada até aos 25 mL, adicionar 4 mL de reagente combinado e misturar cuidadosamente.
 - Passados 10 minutos e não mais que 30 minutos, ler a absorvância no espectofotômetro, a um comprimento de onda de 880 nm.
 - Determinar a concentração de fósforo total nas amostras pela relação linear entre as absorvâncias e as concentrações dos padrões analisados.

4. *Determinação da Carência Química de Oxigênio (método do refluxo titrimétrico)*

Reagentes:

- Reagente de ácido sulfúrico:
 - Adicionar sulfato de prata (Ag_2SO_4) a ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) com uma razão de 5,5 g Ag_2SO_4 por cada quilograma de H_2SO_4 .
 - Deixar entre um a dois dias com agitação para total dissolução de Ag_2SO_4 .
- Solução Padrão de Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 0,0167 M :

- Colocar aproximadamente 2,5 g de $K_2Cr_2O_7$ (padrão primário) numa estufa a 103 °C durante 2 horas para sua desidratação.
 - Pesar 2,4565 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente desidratado.
 - Adicionar 250 mL de água bidestilada
 - Adicionar 83,5 mL de H_2SO_4 concentrado e 16,65 g de $HgSO_4$
 - Dissolver e arrefecer à temperatura ambiente
 - Diluir até 500 mL com água bidestilada (ter cuidado com a preparação desta solução, já que é um padrão primário).
- Solução indicadora de ferroína:
 - Dissolver 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_6N_2 \cdot H_2O$), juntamente com 0,695 g de sulfato de ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) em 50 mL de água destilada.
 - Diluir para 100 mL num balão volumétrico.
 - Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (FAS) aproximadamente 0,10 M:
 - Pesar cerca de 39,2 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
 - Juntar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado
 - Dissolver a quantidade pesada em água destilada até aos 1000 mL.
 Nota: Esta solução precisa de ser padronizada de modo a determinar a sua concentração.
 - Sulfato de mercúrio – pó ou cristais.

Materiais e Equipamentos:

- Tubos de digestão 20x150 mm com tampa TFE.
- Bloco de aquecimento para operar à temperatura 150 ± 2 °C
- Balões erlenmeyer de 100 mL
- Pipetas volumétricas de 4, 7 e 10 mL
- Bureta de 10 mL, com divisões de 0,05 mL e respectivo suporte

Procedimento:

- Padronização da solução FAS com solução padrão de dicromato de potássio de digestão:
 - Adicionar 7,0 mL de água destilada a 4,0 mL de solução padrão dicromato de potássio de digestão e 10,0 mL de reagente de ácido sulfúrico num tubo de digestão.
 - Arrefecer o tubo à temperatura ambiente e adicionar 2 a 3 gotas de indicador ferroína.
 - Titular com solução FAS até ao aparecimento de uma cor vermelha acastanhada.

- Determinação do CQO:

- Lavar os tubos de digestão e tampas antes da primeira utilização com H_2SO_4 20%
- Adicionar 7,0 mL de amostra no tubo e adicionar 4,0 mL de solução de digestão de dicromato de potássio
- Colocar 10,0 mL do reagente de ácido sulfúrico de modo a formar uma camada no fundo (escorrer pelas paredes)
- Efectuar um branco com as mesmas quantidades, digerindo apenas na substituição da amostra por água bidestilada.
- Tapar os tubos e agitar até misturar completamente as duas camadas
- Colocar os tubos a digerir durante 2 horas no bloco digestor pré-aquecido a 150 °C e refluxo
- Arrefecer à temperatura ambiente e colocar num suporte
- Destapar e transferir o conteúdo para um erlenmeyer de 100 mL
- Adicionar 1 a 2 gotas de ferroína
- Agitar rapidamente e titular com a solução FAS 0,10 M
- O ponto termo é o ponto de viragem da cor azul-esverdeado para vermelho-acastanhado (o azul pode reaparecer poucos minutos depois).

Cálculos:

- Normalidade do FAS ($[K_2Cr_2O_7] = 0,100$ N):

$$N_{FAS}[eq/L] = \frac{V_{0,0167MK_2Cr_2O_7_titulado}[mL]}{V_{FAS_gasto}[mL]} \times 0,10 \quad \text{Equação 14}$$

- Carência Química de Oxigénio:

$$CQO[mgO_2/L] = \frac{(V_{FAS_Branco}[mL] - V_{FAS_Amostra}[mL]) \times N_{FAS} \times 8000}{V_{Amostra}[mL]} \quad \text{Equação 15}$$

5. Determinação do teor de potássio, sódio, magnésio e cálcio (método de espectrofotometria de absorção e emissão atómica)

Equipamento:

- Espectrofotómetro de absorção atómica e respectivo material associado

Reagentes:

- Ar, limpo e seco num filtro apropriado para remoção de óleos, água e outros contaminantes.
- Acetileno
- Água acidificada, água ultrapura + 1,5 mL de HNO_3/L , usada para a preparação de todos os reagentes, padrões de calibração e como água de diluição.
- Padrão de cálcio (Ca), 1000 ppm
- Padrão de magnésio (Mg), 1000 ppm
- Padrão 1000 ppm de potássio (K) e sódio (Na):
 - Dissolver 0,1907 g de cloreto de potássio (KCl) seco a 110°C e 0,2542 g de cloreto de sódio (NaCl) seco a 140°C em 1 L de água acidificada.

Procedimento:

- Preparar 100 ml de um padrão intermédio com concentração de 10 ppm para Ca e Mg, colocando 10 ml do padrão 1000 ppm Ca e 10 ml do padrão 1000 ppm Mg num balão volumétrico de 100ml, perfazendo com água acidificada.
- Preparar 100 ml de um padrão intermédio com concentração de 10 ppm para Na e K, colocando 10 ml do padrão 1000 ppm K e Na num balão de 100ml, perfazendo com água acidificada.
- Preparação de uma gama de padrões com 20 ml das seguintes concentrações de Ca e Mg, a partir dos padrões intermédios: 10,0 ppm, 4,0 ppm, 1,5 ppm 0,5 ppm e 0,05 ppm.
- Preparação de uma gama de padrões com 20 ml das seguintes concentrações de K e Na, a partir dos padrões intermédios: 10,0 ppm, 4,0 ppm, 2,0 ppm 0,5 ppm e 0,1 ppm.
- Proceder a espectrofotometria de absorção atómica para Ca a um comprimento de onda de 422,7 nm e 285,2 nm para Mg.
- Proceder a espectrofotometria de emissão atómica para K a um comprimento de onda de 766,5 nm e 589,0 nm para Mg.

- Efectuar uma recta de calibração para cada metal e proceder à leitura de um branco, composto por água acidificada.
- Proceder à leitura das amostras, realizando diluições se necessário.

Cálculos:

Determinação das concentrações de cada um dos metais nas amostras com a construção das seguintes rectas de calibração:

- Espectrofotometria de absorção atómica:

$$x = \frac{y - b}{m} \quad (ppm) \quad \text{Equação 16}$$

onde,

y = absorvância

x = concentração em ppm

- Espectrofotometria de emissão atómica:

$$x = \frac{y - b}{m} \quad (ppm) \quad \text{Equação 17}$$

onde,

y = intensidade

x = concentração em ppm

ANEXO II – RESULTADOS

A. Caracterização da densidade de biomassa do local de estudo

Tabela 48: Exemplos representativos de cada espécie na amostragem dos transectos.

Código	Espécie	<i>P btq</i> [g]	<i>P bs ar</i> [g]	<i>Hparc1</i> [%]
B 2.1	U.m.	160	110	31
B 2.2	U.e.	485	280	42
B 2,3	ericas	315	150	52

Tabela 49: Distribuição dos diâmetros dos exemplares constituintes da pilha.

Diâmetro [mm]	Frequência acumulada	Fi	Fi (%)
1	0	0	0,0
2	0	0	0,0
3	0	0	0,0
4	1	1	0,7
5	4	3	2,1
6	8	4	2,8
7	18	10	7,1
8	25	7	5,0
9	35	10	7,1
10	49	14	9,9
11	61	12	8,5
12	74	13	9,2
13	82	8	5,7
14	96	14	9,9
15	116	20	14,2
16	119	3	2,1
17	123	4	2,8
18	126	3	2,1
19	127	1	0,7
20	133	6	4,3
21	133	0	0,0
22	135	2	1,4
23	138	3	2,1
24	140	2	1,4
25	141	1	0,7
26	141	0	0,0
27	141	0	0,0
28	141	0	0,0
29	141	0	0,0
30	141	0	0,0
31	141	0	0,0
32	141	0	0,0
33	141	0	0,0
34	141	0	0,0
35	142	1	0,7

B. Análise da precipitação pluviométrica

Tabela 50: Dados utilizados na determinação dos factores de correlação para cada estação meteorológica.

Interv. tempo [dia]	Pluviosidade acumulada [mm]					Factor de correlação			
	Pluv.	U.A.	Alb.	Est. Met	Can.	U.A.	Alb.	Est. Met.	Can.
15-21	35,4	32,4	36,6	0,0	29,2	0,3370	0,8115	-	0,1621
21-25	38,0	31,0	30,6	0,0	34,0	0,1424	0,1348	-	0,2487
40-45	49,8	45,2	100,2	0,0	54,6	0,2183	0,0198	-	0,2075
45-68	7,0	8,4	10,5	0,0	-	0,7068	0,2845	-	-
68-88	8,4	12,4	8,3	-	-	0,2500	10,0156	-	-
88-95	10,1	23,4	10,8	-	-	0,0751	1,3885	-	-
95-119	32,7	247,8	154,6	-	-	0,0046	0,0082	-	-
110-122	42,0	123,2	74,0	19,7	-	0,0123	0,0312	0,0448	-
					média	0,2183	1,5868	0,0448	0,2061

C. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DE PARÂMETROS DA BIOMASSA

Tabela 51: Dados utilizados na determinação do teor de humidade parcial e total das amostras de biomassa.

Código	Nº dias	P btq [g]	P bs ar [g]	Hparc 1 [%] btq	Hparc1 [%] bs ar	m1	m2	var(i) [%]	m3 (med)	m4	m5	Hparc2 bsar [%]	Hpar c2 bs [%]	Htot [%]
B 1.1	Verdes	765,3	442,7	42,2	72,9	13,634	14,661	0,0137	14,591	13,431	13,426	6,3	6,8	45,8
	Castanhos	1349,4	780,2	42,2	73,0	14,448	15,453	0,0260	15,371	13,431	13,426	7,7	8,3	75,0
B 1.2	Verdes	233,3	162,7	30,3	43,4	14,205	15,310	0,0263	15,235	13,431	13,426	6,3	6,8	47,0
	Castanhos	251,4	188,7	24,9	33,2	12,657	13,677	0,0074	13,594	13,431	13,426	7,7	8,4	38,4
B 1.3	Verdes	43,4	29,7	31,6	46,1	14,380	15,400	0,0000	15,338	13,431	13,426	5,6	5,9	49,1
	Castanhos	26,6	20,8	21,8	27,9	14,687	15,711	0,0064	15,628	13,431	13,426	7,7	8,3	33,4
B 1.4	Verdes	95,9	56,9	40,7	68,5	13,462	14,688	0,0137	14,605	13,431	13,426	6,4	6,8	70,5
	Castanhos	89,8	65,0	27,6	38,2	13,686	14,807	0,0476	14,724	13,431	13,426	7,0	7,6	42,5
B 3.1	Verdes	135,8	108,7	20,0	24,9	13,634	15,063	0,0000	14,964	13,428	13,427	6,9	7,4	30,1
	Castanhos	219,5	155,7	29,1	41,0	14,294	15,931	0,0127	15,800	13,428	13,427	7,9	8,6	45,7
B 3.2	Verdes	424,9	249,0	41,4	70,6	14,206	15,721	0,0128	15,613	13,428	13,427	7,1	7,6	72,7
	Castanhos	364,4	267,5	26,6	36,2	12,657	14,265	0,0284	14,105	13,428	13,427	9,9	11,0	42,5
B 3.3	Verdes	44,4	29,5	33,6	50,5	14,377	15,928	0,0000	15,822	13,428	13,427	6,8	7,3	53,9
	Castanhos	53,1	33,5	36,9	58,5	14,687	16,139	0,0125	16,027	13,428	13,427	7,6	8,3	61,7
B 3.4	Verdes	647	381,9	41,0	69,4	13,462	15,069	0,0134	14,952	13,428	13,427	7,2	7,8	71,6
	Castanhos	648,1	442,7	31,7	46,4	13,687	15,102	0,0067	14,971	13,428	13,427	9,2	10,2	51,3
B 4.1	Verdes	145,7	144,4	0,9	0,9	14,689	16,201	0,0622	16,084	13,463	13,461	7,5	8,2	8,3
	Castanhos	629,5	604,9	3,9	4,1	14,620	16,274	0,0248	16,143	13,463	13,461	7,7	8,5	11,4
B 4.2	Verdes	80,1	79,9	0,2	0,3	13,390	14,900	0,0677	14,774	13,463	13,461	8,1	9,0	8,3
	Castanhos	445,4	423,6	4,9	5,1	13,534	15,172	0,0864	15,038	13,463	13,461	8,0	8,8	12,7
B 4.3	Verdes	75,7	74,0	2,2	2,3	14,448	15,958	0,0126	15,846	13,463	13,461	7,2	7,9	9,3
	Castanhos	136,5	129,6	5,1	5,3	13,636	15,184	0,0199	15,070	13,463	13,461	7,1	7,8	12,1
B 4.4	Verdes	68,2	67,2	1,5	1,5	13,497	15,060	0,0268	14,927	13,463	13,461	8,3	9,2	9,6
	Castanhos	58,2	57,4	1,4	1,4	12,653	14,171	0,0285	14,061	13,463	13,461	7,0	7,7	8,3
B 4.5	Verdes	168,7	166,6	1,2	1,3	14,294	15,527	0,0065	15,430	13,463	13,461	7,6	8,4	8,7
	Castanhos	296,2	289,1	2,4	2,5	13,688	15,275	0,0000	15,149	13,463	13,461	7,7	8,5	10,0
B 5.1	Verdes	147,6	145,3	1,6	1,6	13,316	14,988	0,0067	14,868	13,463	13,461	7,0	7,6	8,4
	Castanhos	178,7	177,1	0,9	0,9	13,429	15,075	0,0401	14,946	13,463	13,461	7,6	8,4	8,4
B 5.2	Verdes	125,5	124,2	1,0	1,0	14,206	15,780	0,0320	15,643	13,463	13,461	8,5	9,4	9,4
	Castanhos	284,4	272,2	4,3	4,5	14,380	15,949	0,1011	15,821	13,463	13,461	7,9	8,7	12,0
B 5.3	Verdes	167,3	165,3	1,2	1,2	13,533	15,013	0,0403	14,887	13,463	13,461	8,2	9,2	9,4
	Castanhos	122,1	118,1	3,3	3,4	13,175	14,602	0,0483	14,501	13,463	13,461	6,8	7,5	10,0

Tabela 52: Dados utilizados na determinação do teor de cinzas das amostras de biomassa.

	Código	Nº dias	m6 [g]	m7[g]	m8 (med)[g]	Htot [%]	Ad [%]
B 1.1	Verdes	25	26,1573	27,1614	26,1817	45,8	2,4
	Castanhos	25	24,533	25,548	24,54205	75,0	0,9
B 1.2	Verdes	25	22,0055	23,0149	22,0249	47,0	1,9
	Castanhos	25	22,2273	23,2632	22,23535	38,4	0,8
B 1.3	Verdes	25	20,529	21,533	20,5507	49,1	2,2
	Castanhos	25	24,0171	25,0588	24,02785	33,4	1,0
B 1.4	Verdes	25	24,0602	25,0745	24,0817	70,5	2,1
	Castanhos	25	19,3929	20,3975	19,4027	42,5	1,0
B 3.1	Verdes	94	24,5323	25,5072	24,5502	30,1	1,8
	Castanhos	94	26,1569	27,2504	26,164	45,7	0,6
B 3.2	Verdes	94	22,0053	23,1348	22,0231	72,7	1,6
	Castanhos	94	22,2271	23,2668	22,2343	42,5	0,7
B 3.3	Verdes	94	20,5297	21,5024	20,5403	53,9	1,1
	Castanhos	94	24,0163	25,0116	24,0243	61,7	0,8
B 3.4	Verdes	94	24,0569	25,0818	24,0722	71,6	1,5
	Castanhos	94	19,3927	20,4032	19,4000	51,3	0,7
B 4.1	Verdes	151	24,0585	25,0609	24,0719	8,3	1,3
	Castanhos	151	22,2284	23,2588	22,2364	11,4	0,8
B 4.2	Verdes	151	24,0178	25,0251	24,0351	8,3	1,7
	Castanhos	151	19,3928	20,3975	19,4025	12,7	1,0
B 4.3	Verdes	151	26,1582	27,1636	26,1709	9,3	1,3
	Castanhos	151	24,5338	25,549	24,5413	12,1	0,7
B 4.4	Verdes	151	22,006	23,0233	22,0145	9,6	0,8
	Castanhos	151	19,6577	20,6888	19,6647	8,3	0,7
B 4.5	Verdes	151	24,3507	25,3527	24,361	8,7	1,0
	Castanhos	151	22,8834	23,9078	22,8886	10,0	0,5
B 5.1	Verdes	0	26,9068	27,9119	26,9213	8,4	1,4
	Castanhos	0	25,0928	26,0983	25,1002	8,4	0,7
B 5.2	Verdes	187	24,566	25,5791	24,577	9,4	1,1
	Castanhos	187	20,5313	21,5579	20,5367	12,0	0,5
B 5.3	Verdes	187	23,9918	25,0079	24,0032	9,4	1,1
	Castanhos	187	23,7596	24,7795	23,7685	10,0	0,9

Tabela 53: Dados utilizados na determinação do teor de fibras das amostras de biomassa.

Código		m0 [g]	m1 [g]	Hpar c2[%]	m1 bs [g]	m2 [g]	m3 [g]	m4 [g]	m5 [g]	m0* [g]	Fibras						
											H [%]	L [%]	C [%]	H bs [%]	L bs [%]	C bs [%]	
B 1.2.V (15mm)	Réplicas	1	24,2889	1,1076	6,8	1,0323	25,0249	24,8191	24,7518	24,2867	24,2886	18,6	6,1	42,0	19,9	6,5	45,1
		2	30,5949	1,1032	6,8	1,0282	31,3312	31,1323	31,0513	30,5913	30,5428	18,0	7,3	41,7	19,3	7,9	44,7
		3	23,9716	1,0995	6,8	1,0248	24,7066	24,5048	24,4270	23,9706	23,9611	18,4	7,1	41,5	19,7	7,6	44,5
	média				6,8							18,3	6,8	41,7	19,7	7,3	44,8
B 1.2.C (15mm)	Réplicas	1	29,3458	1,1098	8,4	1,0168	30,2551	29,9260	29,8644	29,3413	29,3203	29,7	5,6	47,1	32,4	6,1	51,4
		2	26,1421	1,1033	8,4	1,0108	27,0400	26,7337	26,6482	26,1423	26,1308	27,8	7,7	45,9	30,3	8,5	50,0
		3	29,5198	1,1049	8,4	1,0123	30,4164	30,0913	30,0139	29,5189	29,5093	29,4	7,0	44,8	32,1	7,6	48,9
	média				8,4							28,9	6,8	45,9	31,6	7,4	50,1
B 3.2.V (16mm)	Réplicas	1	30,9109	1,1006	7,6	1,0248	31,6608	31,3726				26,2			28,1		
		2	24,3809	1,1181	7,6	1,0248	25,1492	24,8378	24,7974	24,3864	24,3628	27,9	3,6	36,8	30,4	3,9	40,1
		3	24,3222	1,1138	7,6	1,0248	25,1344	24,7525	24,7042	24,2973	24,2114	34,3	4,3	36,5	37,3	4,7	39,7
	média				7,6							29,4	4,0	36,6	31,9	4,3	39,9
B 3.2.C (16mm)	Réplicas	1	30,7702	1,1056	11,0	1,0248	31,6694	31,2647	31,2233	30,7739	30,7677	36,6	3,7	40,6	39,5	4,0	43,9
		2	30,3741	1,1020	11,0	1,0248	31,2662	30,8586	30,8162	30,3728	30,3673	37,0	3,8	40,2	39,8	4,1	43,3
		3	24,3557	1,1060	11,0	1,0248	25,2612	24,8823	24,8439	24,3708	24,3543	34,3	3,5	42,8	37,0	3,7	46,2
	média				11,0							36,0	3,7	41,2	38,7	4,0	44,4
B 1.1.V (22mm)	Réplicas	1	24,2694	1,0729	6,8	1,0248	25,0071	24,8297	24,7841	24,2673	24,2510	16,5	4,3	48,2	17,3	4,4	50,4
		2	30,5440	1,0043	6,8	1,0248	31,2371	31,0519	31,0092	30,5377	30,5240	18,4	4,3	46,9	18,1	4,2	46,0
					6,8								17,5	4,3	47,6	17,7	4,3
	média											19,6	4,7	56,2	20,3	4,8	58,0
B 1.1.C (22mm)	Réplicas	1	29,3208	1,0587	8,3	1,0248	30,1697	29,9619	29,9122	29,3177	29,3110	19,6	4,7	56,2	20,3	4,8	58,0
		2	23,9618	1,0814	8,3	1,0248	24,8352	24,5979	24,5473	23,9606	23,9587	21,9	4,7	54,3	23,2	4,9	57,3
					8,3								20,8	4,7	55,2	21,7	4,9
	média											19,6	3,8	50,3	20,2	3,9	51,7
B 3.4.V (20mm)	Réplicas	1	29,5105	1,0549	7,8	1,0248	30,2905	30,0838	30,0437	29,5134	29,5016	18,7	4,9	50,4	19,4	5,1	52,2
		2	26,1333	1,0601	7,8	1,0248	26,9155	26,7172	26,6654	26,1306	26,1052						
					7,8								19,2	3,8	50,3	19,8	3,9
	média											22,9	2,9	56,6	24,5	3,1	60,5
B 3.4.C (20mm)	Réplicas	1	24,3644	1,0938	10,2	1,0248	25,2647	25,0141	24,9821	24,3625	24,3539	21,7	-2,4	62,6	21,5	-2,4	62,2
		2	24,3557	1,0171	10,2	1,0248	25,1879	24,9674	24,9917	24,3545	24,3518						
					10,2								22,3	2,9	56,6	23,0	3,1
	média																

Tabela 54: Quantidade de amostra pesada para extração em meio aquoso a 120°C, no autoclave, para determinação elementos solúveis.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Peso amostra bsar [g]	H parc 2 [%]	Peso amostra bs [g]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	1,0166	7,6	0,9390
	Castanhos			1,0512	8,4	0,9632
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	1,0573	6,8	0,9855
	Castanhos			1,0369	8,3	0,9504
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	1,0825	7,8	0,9979
	Castanhos			1,0010	6,8	0,9330
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	1,1311	7,6	1,0451
	Castanhos			1,0066	11,0	0,8961
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	1,1485	7,8	1,0591
	Castanhos			1,1094	10,2	0,9966
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	1,0135	8,8	0,9242
	Castanhos			1,0129	9,0	0,9222
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	1,0866	9,4	0,9841
	Castanhos			1,1552	8,7	1,0542
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	1,0060	9,2	0,9139
	Castanhos			1,1670	7,5	1,0794

Tabela 55: Quantidade de amostra pesada para extracção em meio ácido para determinação dos elementos totais extractíveis.

Espécie	Fracção	Diâmetro [mm]	Nº dias lixiviação	Peso amostra bsar [g]	H parc 2 [%]	Peso amostra bs [g]	Ad parc [%]	Peso cinzas [%]
<i>U.m.</i>	Verdes	15	0	0,5274	7,6	0,4871	1,44	0,0076
	Castanhos			0,5021	8,4	0,4601	0,74	0,0037
<i>U.e.</i>	Verdes	22	25	0,5349	6,8	0,4986	2,43	0,0130
	Castanhos			0,5042	8,3	0,4621	0,89	0,0045
<i>U.e.</i>	Verdes	15	25	0,5116	7,8	0,4716	1,92	0,0098
	Castanhos			0,5439	6,8	0,5069	0,78	0,0042
<i>U.m.</i>	Verdes	16	94	0,5066	7,6	0,4681	1,58	0,0080
	Castanhos			0,5661	11,0	0,5039	0,69	0,0039
<i>U.e.</i>	Verdes	20	94	0,5021	7,8	0,4630	1,49	0,0075
	Castanhos			0,5594	10,2	0,5025	0,72	0,0040
<i>U.m.</i>	Verdes	20	151	0,5333	8,8	0,4863	1,72	0,0092
	Castanhos			0,5015	9,0	0,4566	0,97	0,0048
<i>U.e.</i>	Verdes	20	187	0,5195	9,4	0,4705	1,09	0,0056
	Castanhos			0,5133	8,7	0,4684	0,53	0,0027
<i>U.m.</i>	Verdes	14	187	0,5219	9,2	0,4741	1,12	0,0059
	Castanhos			0,5126	7,5	0,4741	0,87	0,0045

Tabela 56: Quantidade de amostra pesada para extracção em meio ácido para determinação dos elementos totais extractíveis.

				N [%]			C [%]			H [%]		
					média [%]	stdev [%]		média [%]	stdev [%]		média [%]	stdev [%]
B 1.1	Verdes	22	25	1,30	1,37	0,103	48,09	48,20	0,298	6,26	6,91	0,599
				1,27			48,26			6,47		
				1,28			48,07			6,39		
				1,46			48,62			7,37		
				1,45			48,40			7,57		
				1,50			47,76			7,41		
	Castanhos		25	0,76	48,61	6,31	48,17	0,440	6,32	6,77	0,524	
				0,77	48,71	6,25						
				0,68	48,30	7,34						
				0,69	47,61	7,19						
B 5.1	Verdes	15	0	0,71	0,71	0,045	47,95	48,88	0,422	7,19	6,89	0,293
				0,66			47,85			7,19		
				0,96			49,28			6,47		
				1,15			49,20			6,92		
				1,02			48,43			7,09		
				1,08			48,61			7,10		
	Castanhos		0	0,54	47,82	6,28	47,02	0,547	7,09	6,83	0,372	
				0,50	46,79	6,92						
				0,54	46,59	7,03						
				0,55	46,90	7,49						
B 3.2	Verdes	16	94	1,65	1,53	0,119	49,36	49,60	0,392	7,41	7,54	0,161
				1,42			49,38			7,72		
				1,51			50,05			6,92		
				0,46			47,12			6,92		
	Castanhos		94	0,41	0,42	0,043	46,64	46,71	0,378	6,86	6,85	0,074
				0,37			46,37			6,77		

B 3.4	Verdes	U.e.	20	94	1,27	1,24	0,078	48,90	49,45	0,624	7,12	6,83	0,949
					1,30						7,60		
	Castanhos				1,16						5,77		
B 5.2		U.e.	20	94	0,62	0,47	0,136	46,49	46,44	0,067	6,88	6,91	0,041
					0,38						6,91		
	Castanhos				0,40						6,96		
B 5.3		U.e.	20	187	1,15	1,03	0,133	49,37	49,37	0,342	6,32	7,05	0,494
					1,12						7,33		
	Castanhos				0,85						7,20		
B 5.3		U.m..	14	187	1,00	0,45	0,046	47,10	47,15	0,193	7,36	6,75	0,418
					0,52						6,13		
	Castanhos				0,42						6,88		
B 5.3		U.m..	14	187	0,46	1,24	0,136	50,59	49,61	0,840	7,03	6,88	0,519
					0,42						6,48		
	Castanhos				1,47						6,33		
B 5.3		U.m..	14	187	1,33	0,55	0,073	48,86	48,31	1,615	6,43	6,91	0,443
					1,26						7,32		
	Castanhos				1,14						7,49		
B 5.3		U.m..	14	187	1,14	0,55	0,073	49,51	48,31	1,615	7,22	6,91	0,443
					1,13						6,34		
	Castanhos				0,65						7,43		
B 5.3		U.m..	14	187	0,55	0,55	0,073	50,62	48,31	1,615	6,95	6,91	0,443
					0,49						6,91		
	Castanhos				0,49						6,91		